

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	
Αριθμ. Πρωτοκ.	127
Ημερομηνία	2-10-2006

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ

**<< Βελτίωση Ρυπασμένων Εδαφών από Zn με χρήση υλικών που προέκυψαν από τροποποίηση φυσικών εδαφικών συστατικών και ορυκτών>>**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ  
ΔΗΜΗΡΚΟΥ Α.

ΜΕΛΟΣ  
ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ Μ.

ΜΕΛΟΣ  
ΔΡ. ΓΚΟΛΙΑ Ε. (ΠΔ 407/80)

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ  
ΝΙΚΟΛΑΙΔΟΥ ΧΑΡΟΥΛΑ-ΔΑΝΑΗ

ΒΟΛΟΣ 2006



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.:	5754/1
Ημερ. Εισ.:	28-08-2007
Δωρεά:	Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός:	ΠΤ – ΦΠΑΠ
	2006
	NIK

*Στους γονείς μου,*

Περίληψη.....	3
Εισαγωγή.....	4

1.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	
1.1 Ζεόλιθος.....	5
1.1.1 Δομή.....	5
1.1.2 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες.....	6
1.1.3 Χημισμός.....	7
1.1.4 Ζεόλιθοι Ανά τον κόσμο.....	8
1.1.5 Ζεόλιθοι Στην Ελλάδα.....	9
1.1.6 Χρήσεις Ζεολίθων.....	11
1.2 Γκαιτίτης.....	14
1.3 Ψευδάργυρος.....	16
1.3.1 Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη.....	17
1.3.2 Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος.....	18
1.3.3 Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος-φυτό.....	21
1.4 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης.....	23

## 2. ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Υλικά προσόφησης.....	29
2.1.1 Γκαιτίτης.....	30
2.1.2 Ζεόλιθος.....	30
2.2 Διαλύματα ηλεκτρολύτη.....	30
2.3 Διάλυμα Ψευδαργύρου.....	30
2.4 Διαδικασία του πειράματος.....	30
2.5 Προσδιορισμός του Zn με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	31
2.6 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης.....	32

## 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

3.1 Ψευδάργυρος.....	33
3.1.1 Προσρ*οφήση-Γκαιτίτης.....	34
3.1.2 Προσρόφηση-Ζεόλιθος.....	37
3.2.1 Εκρόφηση-Γκαιτίτης.....	40
3.2.2 Εκρόφηση-Ζεόλιθος .....	43

#### 4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Ψευδάργυρος.....	46
4.1.1 Προσρόφηση.....	46
4.1.2 Εκρόφηση.....	47
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	54

## Περίληψη

Στη παρούσα πτυχιακή διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά ορισμένων φυσικών υλικών ως βελτιωτικών ρυπασμένων εδαφών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα από ψευδάργυρο. Για τον σκοπό αυτό ως φυσικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος, ο γκαιτίτης και δυο συστήματα. Το σύστημα Ι και ΙΙ παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο από γκαιτίτη και ζεόλιθο σε ορισμένες αναλογίες και κάτω από ορισμένες συνθήκες. Ο γκαιτίτης και τα συστήματα παρασκευάστηκαν σε καθαρή μορφή στο εργαστήριο ενώ ο ζεόλιθος αγοράστηκε έτοιμος.

Για κάθε υλικό μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του κατιόντος, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικά pH. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικές συγκεντρώσεις κατιόντος, συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη 0,1M και 0,01M KCl και τρία διαφορετικά pH 6, 8 και 10. Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης με φλόγα..

Από την παραπάνω μελέτη προέκυψε ότι ο ψευδάργυρος προσροφάτε αρκετά ικανοποιητικά. Παρατηρήθηκε, επίσης, σχετικά μεγάλη εκρόφηση μέχρι και 50% στις μικρότερες συγκεντρώσεις αν και η εκρόφηση μειώνεται με την αύξηση του προσροφημένου ιόντος.

Για αυτό το λόγο τα υλικά αυτά θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπό προϋποθέσεις στην περίπτωση βελτίωσης ρυπασμένων εδαφών από ψευδάργυρο, όπου θα λαμβάνονται υπόψη οι αρχικές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στο έδαφος και οι τελικές συγκεντρώσεις τις οποίες επιθυμούμε να επιτύχουμε για το απορυπασμένο έδαφος..

## Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί, τόσο σε μεταλλική κατάσταση, όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα 70 περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $6\text{ g cm}^{-3}$ ), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα 20 από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα, αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Ο γκαιτήτης και ο ζεόλιθος είναι φυσικά υλικά τα οποία απαντώνται σε μεγάλη συχνότητα στη φύση τόσο ως ορυκτά όσο και σαν συστατικά των εδαφών. Ο γκαιτήτης στα εδάφη προκύπτει σαν δευτερογενές υλικό της αποσάθρωσης. Μέσω των εδαφογενετικών διεργασιών ο γκαιτήτης μπορεί να σχηματιστεί πάνω στο ζεόλιθο που υπάρχει στο έδαφος με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός συστήματος των δύο υλικών. Δύο συστήματα που σχηματίστηκαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.

Η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και γενικά των κατιόντων σε ένα υλικό, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του βαρέος μετάλλου, το pH, την ιοντική ισχύ του διαλύματος καθώς και την φάση του προσροφηθέντος ιόντος. Οι ίδιοι παράγοντες επηρεάζουν και την εκρόφηση.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη τόσο προσρόφησης όσο και της εκρόφησης από τέσσερα διαφορετικά φυσικά υλικά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις κ ψευδαργύρου, ηλεκτρολύτη και σε διαφορετικά pH με σκοπό την αξιολόγηση των υλικών αυτών ως βελτιωτικά σε εδάφη ρυπασμένων με ψευδάργυρο.

## 1.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

### 1.1 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργιλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργιλλοπυριτικό πλέγμα όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{+2}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Gronstedt ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και του ονόμασε από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος» δηλαδή αναβράζουσες πέτρες.

#### 1.1.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.

Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το Al έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ό,τι το Si το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $\text{K}^+$  και  $\text{Na}^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $\text{Ca}^{+2}$  με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi, G. 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.



Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης.

Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι: ο ευλανδίτης, ο σωλβίτης, ο brewsterite.

Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi, G. 1985).

### 1.1.2 Φυσικές Και Χημικές Ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητα τους ποικίλει από 2 έως 2,3 g cm<sup>-3</sup> εκτός των πλούσιων σε Ba ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 2,5 και 2,8 g cm<sup>-3</sup>. Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52 (http<sup>2</sup>).

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αεριώδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τομσονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δεν μπορούν να μουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για τον διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi, G. 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για την διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί, να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελλατούται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το  $K^+$  και το  $Na^+$  τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το  $Ca^{+2}$  αφού είναι μονοσθενές κι έτσι συγκρατείται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος κι αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό, και στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον στιλβίτη, το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους  $Ca^{+2}$  και όχι  $K^+$  (Gottardi, G. 1985).

Όταν τα ορυκτά αυτά θερμαίνονται στο νερό αποβάλλεται μάλλον συνεχώς παρά τμηματικά σε ορισμένες θερμοκρασίες το άνυδρο ή το μερικώς άνυδρο ορυκτό μπορεί να επαναπορροφήσει νερό στο αρχικό του ποσοστό αν εκτεθεί ξανά σε υδρατμούς.

### 1.1.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και τον λόγο Si/ Al. Τα περισσότερο συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το  $K^+$ , το  $Na^+$  και το  $Ca^{+2}$ . Βάριο, στρόντιο και μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotone των ζεόλιθων (Kuzvart, M. 1984).

Αν και το K περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ατόμων στον σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/ Al από την σχέση  $Na + K + 2Ca = Al$ .

Αντικαταστάσεις των  $Al^{+3}$  από  $Si^{+4}$  στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/ Al τείνει στο ένα. Ο τομσονίτης, ο giromondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/ Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/ Al= 1 (Kuzvart, M. 1984)..

Η μικρότερη αντικατάσταση  $Al^{+3}$  από  $Si^{+4}$  είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/ Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του  $Ca^{+2}$  και  $Al^{+3}$  για K, Na και Si. Γίνεται αντικατάσταση επίσης  $Ca^{+2}$  για Na K χωρίς να αλλάζει η

δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωση τους.

Ο λόγος Si/ Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από την στιγμή της κρυστάλλωσης και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart, M. 1984)..

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν απ' ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά τα περιβάλλοντα πετρώματα πίστευαν ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή πετρώματα και ότι τα ζεολιθικά κοιτάσματα του τύπου αυτού είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από την οικονομική άποψη.

Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως, περιβάλλοντα κατά την διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

#### 1.1.4 Ζεόλιθοι Ανά Τον Κόσμο

**Ιαπωνία:** για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπετονίτες. Τώρα στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρίες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεόλιθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 tn το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart, M. 1984).

**Η.Π.Α:** η παραγωγή ζεόλιθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μέταλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τώρα τελευταία έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart, M. 1984).

**Κούβα:** έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν

υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή σε Na. Χρησιμοποιείται στη γεωργία και τη κτηνοτροφία (Kuzvart, M. 1984).

Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία, και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και την Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση ζεόλιθων, χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

### 1.1.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση κοιτασμάτων ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν, και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ. 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

#### 1. Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα.

Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- i. Το όρος Όθρυς όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίτης, στιλβίτης και νατρόλιθος.
- ii. Η Δ. Θράκη (Βυρίνη) όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι: στιλβίτη, λαβμονίτη
- iii. Η Λήμνος: όπου απαντώνται κρύσταλλοι Νατρόλιθου Δομσονίτη
- iv. Η Μυτιλήνη και
- v. Η Σάμος όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου αναλκίμου.

#### 2. Ζεόλιθοι σε τοφικά υλικά.

Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν την γένεσή σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοικτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δ. Θράκης,



- Μεταξάδες, Πεντάλοφο, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης τα περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).

- Ζεόλιθοι ανοικτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης, ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύεται από σεμκίτη.

- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου στο Καρλόβασι όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρί- καφέ- πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες ποσότητες, μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K- άστριου και σεμκίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια Βυρίνης και στα « άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στυλβίτης και κλινοπτινόλιθος τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, αστρίους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεώτερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στυλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.

- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες( πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα οι βελόνες και οι σπόγγοι

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

**Συμπερασματικά:** οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνα τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών που έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησης τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.

### 1.1.6 Χρήσεις Ζεόλιθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής εργασίας στόχο έχει την άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στην χρήση των ζεόλιθων (Dyer A., 1984).

- Ως προσθετικά χαρτομάζας.

Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων ήτοι 44.000 t το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει το πάχος του χαρτιού.

- Ως εδαφοβελτιωτικό.

Περίπου 5.000- 6.000 t ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτή των ζεολίθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν επίσης αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι η λίπανση ελευθερώνεται βαθμιαία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο, παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκομιδή. Ο ζεόλιθος είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί στο έδαφος είτε ακατέργαστος στα λιπάσματα είτε εμπλουτισμένος από ιόντα

αμμωνίου και καλίου. Επίσης είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεολίθου να παραμείνουν και κάποια άλλα στοιχεία στο έδαφος όπως π.χ. ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεολίθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.

- Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά

Η χρήση του ζεολίθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και για την απορρόφηση βαφών χρωστικών ουσιών καθώς επίσης και σαν υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτήν την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατριούχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού προκαλούν σημαντική μόλυνση με αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα σε απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι μπορεί να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

- Στην κτηνοτροφία

Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους ( κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) σαν προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα Βούδη. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων του πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές ο ζεόλιθος εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μηρυκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι το όφελος είναι μεγαλύτερο από λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεολίθων στην ζωοτροφή για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

- Στις ιχθυοκαλλιέργειες

Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα ιχθυοτροφεία όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεολίθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα  $\text{Na}^+$  αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με την χρήση της μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου μέσα από αυτή σε καθαρό νερό χαμηλότερου Ph αφήνοντας πίσω τα ιόντα του  $\text{Na}^+$ . Επίσης ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των ψαριών.

- Στον έλεγχο της μόλυνσης.

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν την μόλυνση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεολίθων να ανταλλάσσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες. Η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών κασίου, στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα.

Επίσης η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεολίθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 MG  $\text{SO}_2$  / g ζεόλιθου διευκολύνοντας την απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$ . Η χρήση των ζεολίθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού.



- Καθαρισμός υγρών

Φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό ρευστών και την επεξεργασία των λυμάτων από βιομηχανίες και ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α με εντυπωσιακά αποτελέσματα.

- Στα οικοδομικά υλικά

Σαν συστατικό στο τσιμέντο και σαν συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά.

Επίσης οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά την καύση τους.

Ακόμη για τον διαχωρισμό αζώτου και οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από αυτό περιέχει 95% οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού του καθαρισμού των μετάλλων ή στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιοντοανταλλαγή ιόντα βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος και κάδμιο και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν επίσης να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.

Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεολίθων είναι ενδιαφέρουσες. Οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεολίθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

## 1.2 Γκαιτίτης

Ο γκαιτίτης είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\text{FeO}(\text{OH})$  ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο *Johann Wolfgang von*

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας Σχολή Γεωπονικών Επιστημών  
Τμήμα Φυτικής παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος- Εργαστήριο Εδαφολογίας  
*Goethe (1749-1832)*. Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας ([http<sup>1</sup>](http://)).

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3- 4,3. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαϊτίτη βάση της κατάταξης του Strunz ( [http<sup>2</sup>](http://)) είναι τα παρακάτω:

Η ύπαρξη γκαϊτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι μόνο στα εδάφη, όπου το

4/F.06-10	Diaspore	AlO(OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO(OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	$\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-50	Akaganéite	$\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH,Cl)}$
4/F.06-55	Schwertmannite	$\text{Fe}^{3+}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH},\text{SO}_4)_{13}\text{12-10-12H}_2\text{O}$
4/F.06-60	Feroxyhyte	$\text{Fe}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-70	Manganite	$\text{Mn}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-80	Groutite	$\text{Mn}^{3+}\text{O(OH)}$
4/F.06-90	Feitknechtite	$\text{Mn}^{3+}\text{O(OH)}$

ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξειδίο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λιμονίτης ευρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαϊτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα) (Foreman and Daniel, 1986).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha$ -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συγκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό ( περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητα του παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν( Derek and Sparks, 2002).

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης (Μαρκόπουλος and al, 2004) .

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων( Zn, Pb, Ni, Cd, Cu κ. τ. λ ) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για της βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας ( Pelino et al, 1995).

### 1.3 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητος σε μικρές ποσότητες στον άνθρωπο, στα ζώα και τα ανώτερα φυτά. Ο Raulin το 1869 και το 1870, ανακάλυψε τα ευεργετικά αποτελέσματα της παρουσίας του Zn στην ανάπτυξη του *Aspergillus niger*, αλλά το 1926 οι Sommer και

συνεργάτες διατύπωσαν την άποψη ότι ο Zn σε μικρά ποσά είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των ανώτερων φυτών και ζώων. Ο Mertz το 1981, υποστήριξε ότι η μέση συνιστώμενη ποσότητα για τους ενήλικες είναι 15 mg Zn ανά ημέρα.

Ο ψευδάργυρος λειτουργεί ως καταλύτης, αλλά και ως δομικό συστατικό σε μεγάλο αριθμό ενζύμων τα οποία συμμετέχουν στο μεταβολισμό των ζωντανών οργανισμών.

### 1.3.1 Προέλευση του ψευδαργύρου στα εδάφη

#### α. Γεωχημική προέλευση του Zn

Το 1972 ο Lindsay υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του ψευδαργύρου στη λιθόσφαιρα υπολογίζεται σε 80 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Οι κύριες πηγές ψευδαργύρου είναι τα θειούχα ορυκτά (ZnS) όπως ο σφαλερίτης και ο βουρσίτης, ο σμιθσινίτης (ZnCO<sub>3</sub>), ο βιλλεμίτης (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ο τσινγοσίτης (ZnSO<sub>4</sub>), ο φρανκλινίτης (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) και ο οπείτης [(Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O)].

Ο Lindsay (1991), υποστήριξε ότι η μέση ολική συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 40 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος στα όξινα πετρώματα (γρανίτες), μέχρι 100 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος στα βασαλτικά πετρώματα. Οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι στα ιζηματογενή πετρώματα η συγκέντρωση του Zn κυμαίνεται από 80-120 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος, ενώ στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους δολομίτες η συγκέντρωσή του είναι πιο μικρή και κυμαίνεται από 10-30 mg Zn kg<sup>-1</sup> πετρώματος. Στα εδάφη ο Graham το 1953, ο Sillanpaa το 1982 και οι Kabata και Pendias, το 1992, υπολόγισαν ότι η μέση συγκέντρωσή του ψευδαργύρου κυμαίνεται από 10-300 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους, ενώ η συνηθέστερη τιμή είναι η 50 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους.

#### β. Γεωργικά υλικά

Οι ερευνητές Andersson το 1977 και ο Adriano, το 1986, υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του Zn που περιέχεται στα φωσφορικά λιπάσματα κυμαίνεται από 50 μ

1450 mg kg<sup>-1</sup>, στον ασβέστη από 10 μέχρι 450 mg kg<sup>-1</sup>, ενώ στην κοπριά από 15 μέχρι 250 mg kg<sup>-1</sup>. Οι ίδιοι ερευνητές αναφέρουν ότι υπάρχουν παρασιτοκτόνα τα οποία έχουν μέχρι

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας Σχολή Γεωπονικών Επιστημών  
Τμήμα Φυτικής παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος- Εργαστήριο Εδαφολογίας  
και 25% κατά βάρος περιεκτικότητα σε Zn και θεωρείται ότι συμβάλλουν σημαντικά στην  
αύξηση της ρύπανσης των γεωργικών εδαφών.

#### γ. Προσθήκη ψευδαργύρου από την ιλύ του βιολογικού καθαρισμού:

Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού συχνά περιέχει ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων Zn, οι οποίες συνήθως είναι υψηλότερες από τις τιμές των συγκεντρώσεων Zn που υπάρχουν στο έδαφος (Webber *et al.*, 1984). Ο Davis το 1980, οι Dowdy και συνεργάτες το 1976 και ο O' Riordan το 1986, υπολόγισαν αντίστοιχα ότι η ποσότητα του Zn στην ιλύ του βιολογικού καθαρισμού είναι 4100, 1500 και 2790 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας.

#### δ. Ατμοσφαιρική απόθεση:

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπόλοιπων ορυκτών καυσίμων, καθώς και η επιμετάλλωση (Kabata and Pendias, 1984). Οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε καύσιμα καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό το βαθμό ρύπανσης των εδαφών από ψευδάργυρο.

Πέρα από τις προαναφερθείσες πηγές υπάρχουν και άλλοι φυσικοί παράγοντες που συνεισφέρουν στην ρύπανση από Zn όπως οι εκπομπές αερίων από τα ηφαίστεια καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια που σκορπίζονται στον αέρα.

### **1.3.2 Χημική συμπεριφορά του ψευδαργύρου στο έδαφος**

Ο Zn στα εδάφη είναι δυνατόν να εμφανιστεί με τις εξής μορφές:

- Υδατοδιαλυτές μορφές του Zn: είναι το σύνολο των ενώσεων του ψευδαργύρου που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμες μορφές του Zn: είναι οι ενώσεις του ψευδαργύρου που συγκρατούνται στα εδαφικά σωματίδια, εξαιτίας των ηλεκτρικών φορτίων.
- Συμπλοκοποιημένες μορφές του Zn: είναι οι ενώσεις στις οποίες ο ψευδάργυρος δημιουργεί σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Σε αυτή τη κατηγορία περιλαμβάνονται επίσης και οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία.
- Μορφές του Zn που είναι δεσμευμένες στα ορυκτά της αργίλου και σε αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια.
- Μορφές του Zn που βρίσκονται δεσμευμένες σε μητρικά πετρώματα.



Οι μορφές του Ζn που είναι βιοδιαθέσιμες, δηλαδή είναι δυνατό να προσληφθούν από τα φυτά είναι οι υδατοδιαλυτές.

Οι παραπάνω μορφές του Ζn καθώς και η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις παρακάτω σταθερές:

- Καταβύθιση και διάλυση
- Συμπλοκοποίηση και απελευθέρωση του μετάλλου κατά την αντίστροφη διαδικασία
- Προσρόφηση και εκρόφηση.

Η διαδικασία που πρόκειται να επικρατήσει, ελέγχεται από τους εξής παράγοντες: από την συγκέντρωση των ιόντων  $Zn^{2+}$  καθώς και την παρουσία άλλων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα, από το είδος και τον αριθμό των επιφανειών προσρόφησης της στερεάς φάσης του εδάφους, από την συγκέντρωση των υποκαταστατών που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν οργανοψευδαργυρικές ενώσεις, από την τιμή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής του εδάφους.

Σε περίπτωση που μεταβληθούν μία ή περισσότεροι παράμετροι της συνολικής ισορροπίας του ψευδαργύρου στο έδαφος τότε θα έχουμε μετακίνηση των επιμέρους ισορροπιών προς τα αριστερά ή τα δεξιά μέχρι την επάνοδο της ισορροπίας στο σύστημα. Παράγοντες που επηρεάζουν το σύστημα είναι η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά, απώλειές του από το έδαφος λόγω έκπλυσης, προσθήκη του στο έδαφος λόγω αυξημένων γεωργικών δραστηριοτήτων είτε λόγω αέριας απόθεσης, εξαιτίας της μεταβολής του pH του εδάφους, της ανοργανοποίησης της οργανικής ουσίας και τέλος λόγω της μεταβολής του δυναμικού οξειδοαναγωγής που περιέχεται στο έδαφος.

Στο έδαφος ο Ζn εμφανίζεται πιο συχνά με τη μορφή του  $Zn^{2+}$  (Hinz and Selim, 1994).

Πλήθος επιστημόνων έχουν ασχοληθεί με τις αντιδράσεις προσρόφησης ανάμεσα στον Ζn και τα συστατικά του εδάφους, όπως οι Lindsay, το 1972; Farrah, and Pickering, 1977; Peneva, 1976; Kuo and Mikkelsen, 1979; Bruemmer *et al.*, 1988. σε γενικές γραμμές η προσρόφηση του Ζn στο έδαφος ακολουθεί δυο διαφορετικούς μηχανισμούς: Ένας σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ένας σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα οργανικών υποκαταστατών.

Οι McBride και Blasiac το 1979 υποστήριξαν ότι η συγκράτηση του υδροξειδίου του ψευδαργύρου από τις επιφάνειες των ορυκτών της αργίλου καθορίζεται σημαντικά από το pH του εδάφους. Συγκεκριμένα ειπώθηκε ότι η προσρόφηση του ιόντος  $Zn^{2+}$  είναι δυνατό να ελαττωθεί σε  $pH < 7$  από την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη κινητικότητα και έκπλυση του Zn από τα όξινα ελαφριά σύστασης εδάφη. Σε υψηλότερες τιμές pH και με αύξηση της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων, η διαλυτότητα του Zn οφείλεται στον σχηματισμό οργανοψευδαργυρικών ενώσεων. Οι Zygin και συνεργάτες το 1976, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38% του συνολικού ποσού του Zn), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του φτάνουν το 1 μέχρι 20% και σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις ποσοστό 1,5 μέχρι 2,3% του συνολικού ποσοστού.

Οι ερευνητές Kabata και Pendias το 1992, υποστήριξαν ότι η μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου, παρουσιάζεται από τον αλλουσίτη και τον αλλοφανή, ενώ η μικρότερη από τον μοντοριλλονίτη. Οι μορφές του Zn που είναι δυνατό να προσροφηθούν είναι προϊόντα υδρόλυσης του Zn. Συχνά επίσης ο Zn καταβυθίζεται με τη μορφή του  $Zn(OH)_2$ . Σύμφωνα με τους Misra και Tiwaris, το 1966, είναι δυνατό να σχηματίζονται ανθρακικά άλατα του Zn.

Η οργανική ουσία του εδάφους, δεσμεύει τον ψευδάργυρο που βρίσκεται στο έδαφος δημιουργώντας σταθερούς δεσμούς. Τα χουμικά οξέα είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον, αλλά τα φουλβικά οξέα είναι διαλυτά τόσο σε όξινο, όσο και σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ουσίες του χούμου και τον Zn έχουν μελετηθεί από μεγάλο αριθμό ερευνητών: Mortensen, 1963; Geering and Hodgson, 1969; Verloo, 1979; Norvell, 1991; Stevenson and Ardakani, 1991. Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φουλβικά οξέα παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς το μεταλλικό κατιόν, η οποία φαίνεται από τις σταθερές σταθερότητας που έχουν τα σύμπλοκα του μετάλλου με τα οξέα αυτά. Η τιμή των σταθερών σταθερότητας αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο Verloo το 1979, έδειξε ότι η K παρουσιάζει δύο μέγιστες τιμές, μία σε  $pH=6$  και μία σε  $pH=9$ . Αυτό είναι δυνατό να οφείλεται στη διάσπαση των λειτουργικών καρβοξυλιακών και υδροξυλικών ομάδων στο μόριο των φουλβικών οξέων.

### 1.3.3 Ο ψευδάργυρος στο σύστημα έδαφος – φυτό

#### α. Ο ψευδάργυρος στη θρέψη των φυτών

Τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι δυνατό να παρατηρηθούν στις εξής κατηγορίες εδαφών:

- Σε εδάφη τα οποία είναι όξινα και ισχυρά ξεπλυμένα.
- Σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, γιατί το ποσοστό του υδατοδιαλυτού Ζn αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας στο έδαφος.
- Σε εδάφη ουδέτερα ή αλκαλικά. Το ποσοστό του Ζn που είναι διαθέσιμο προς τα φυτά ελαττώνεται με την αύξηση του pH του εδάφους εξαιτίας της αύξησης της προσρόφησης του Ζn από τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες του εδάφους.
- Χαμηλές θερμοκρασίες γενικά ελαττώνουν την πρόσληψη του Ζn από τα φυτά, κυρίως λόγω της μικρότερης ανάπτυξης των ριζών.
- Υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου στο έδαφος ελαττώνουν τη διαθεσιμότητα και την πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά. Ανάμεσα στα στοιχεία ψευδάργυρο και φωσφόρο αναπτύσσονται έντονα ανταγωνιστικά φαινόμενα. Η ανταγωνιστική δράση του ψευδαργύρου με το φωσφόρο σχετίζεται με τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη ριζόσφαιρα. (Olsen, 1972; Smilde *et al.*, 1974).

Ανταγωνιστικά φαινόμενα εμφανίζονται επίσης ανάμεσα στο ψευδάργυρο και στα στοιχεία σίδηρο, χαλκό, άζωτο και ασβέστιο. Γενικά η αύξηση της συγκέντρωσης των στοιχείων αυτών προκαλεί ελάττωση της πρόσληψης του ψευδαργύρου από τα φυτά.

Φυτά δείκτες για τις τροφοπενίες ψευδαργύρου είναι τα οπωροφόρα δέντρα και κυρίως οι λεμονιές και οι ροδακινιές.

Τα εδάφη εκείνα στα οποία είναι δυνατό να παρατηρηθούν **τοξικότητες** ψευδαργύρου, είναι τα παρακάτω:

- Όξινα εδάφη με μεγάλο ποσοστό οργανικής ουσίας.
- Εδάφη τα οποία είναι ρυπασμένα από ψευδάργυρο που χρησιμοποιείται για επιμεταλλώσεις.



- Εδάφη τα οποία έχουν προκύψει από διάβρωση μητρικών πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ψευδάργυρο.

Τα περισσότερα είδη φυτών είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε μεγάλες ποσότητες ψευδαργύρου. Τα κυριότερα συμπτώματα της τοξικότητας των φυτών από τον ψευδάργυρο είναι τα χλωρωτικά φαινόμενα, κυρίως στα νεαρά φύλλα και η καταστολή της ανάπτυξης των φυτών.

Τα βιοχημικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο φυτό όταν οι συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα υψηλές είναι παρόμοια με αυτά που πραγματοποιούνται και στην περίπτωση του χαλκού. Ωστόσο, ο ψευδάργυρος θεωρείται ένα από τα λιγότερο φυτοτοξικά βαρέα μέταλλα. Το όριο φυτοτοξικότητας καθορίζεται από το είδος του φυτού και το γενότυπό του. Τα συνήθη όρια φυτοτοξικότητας σε μεγάλο αριθμό φυτών κυμαίνονται από 100 μέχρι 500 mg Zn kg<sup>-1</sup> ξηρής ουσίας (Macnicol and Beckett, 1985).

#### β. Πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά

Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα φυτά είναι συνάρτηση των επιπέδων του στο εδαφικό διάλυμα, αλλά και στο θρεπτικό διάλυμα στο οποίο είναι δυνατό να αναπτύσσονται τα φυτά. Οι ερευνητές Moore το 1972 και Loneragan το 1975, κατέληξαν σε αντίθετα συμπεράσματα σχετικά με το αν η πρόσληψη του ψευδαργύρου από τα φυτά είναι μεταβολική ή μη μεταβολική διαδικασία.

Ο ψευδάργυρος σχηματίζει δεσμούς στο εσωτερικό των φυτών με χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνες (Weinberg, 1977; Halvorsen and Lindsay, 1977). Ο ρυθμός με τον οποίο ο Zn προσλαμβάνεται από τα φυτά εξαρτάται από το είδος του φυτού, αλλά και το είδος του εδάφους (Ibekwe *et al.*, 1998).

Η κινητικότητα του Zn είναι μεγάλη στα φυτά, μόνο στις περιπτώσεις που το έδαφος ή το εδαφικό διάλυμα είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε Zn. Στις περιπτώσεις εκείνες που η συγκέντρωση του Zn είναι μικρή, ανάλογα ελαττώνεται και η μετακίνησή του προς τα διάφορα όργανα του φυτού.

Στις ρίζες η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από τις κορυφές των φυτών. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Zn στο έδαφος, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα

ώριμα φύλλα, ενώ σε περιπτώσεις εδαφών που είναι επαρκώς εφοδιασμένα με Zn παρατηρείται μετακίνηση από τα πιο ώριμα στα νεώτερα φύλλα.

Ο βιοχημικός ρόλος του ψευδαργύρου στα φυτά είναι σημαντικός, καθώς αποτελεί δομικό συστατικό μεγάλου αριθμού ενζύμων: δευδρογονασών, πρωτεϊνών και πεπτιδασών. Η βασική λειτουργία του στα φυτά είναι ότι συμμετέχει στο μεταβολισμό των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών, αλλά και στο σχηματισμό των ριβοσωμάτων και του RNA (Prince *et al.*, 1972).

#### 1.4 Ισόθερμες και Μοντέλα Προσρόφησης

Η προσρόφηση ιόντων σε ανόργανα κολλοειδή( φυσικά ή όχι) επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Από τους πιο σημαντικούς είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, η θερμοκρασία, η φύση του προσροφημένου ιόντος και του ηλεκτρολύτη.

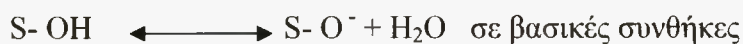
##### A. Συγκέντρωση προσροφημένου ιόντος

Γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος, την προσρόφηση του οποίου μελετάμε, στο διάλυμα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του. Η αύξηση αυτή όμως αυτή, δεν ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό σε όλη το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιούνται.

##### B. pH του διαλύματος

Το pH του διαλύματος είναι ένας από τους πλέον σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν και ρυθμίζουν την προσρόφηση. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσρόφησης φέρουν στις επιφάνειες τους εκτός από το μόνιμο αρνητικό φορτίο λόγω δομής, και φορτία το είδος των οποίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Έτσι αν μια επιφάνεια μπορούσε να παρασταθεί ως S- OH τότε αυτή θα έφερε φορτίο ανάλογα με το pH ( pH- depended charge).



Με βάση λοιπόν τις δύο παραπάνω αντιδράσεις είναι προφανές το συμπέρασμα ότι το κατά πόσο ένα κατιόν ή ανιόν είναι δυνατόν να προσροφηθεί από μια

επιφάνεια εξαρτάται και από το pH του διαλύματος. Βέβαια για τις επιφάνειες αυτές η έννοια βασικές ή όξινες συνθήκες δε σχετίζεται άμεσα με τη διάκριση  $pH > 7$  ή  $pH < 7$ , αντίστοιχα. Η διάκριση σε αυτή την περίπτωση γίνεται με βάση το σημείο μηδενικού φορτίου, την τιμή δηλαδή του pH του διαλύματος στην οποία το συνολικό φορτίο της επιφάνειας είναι μηδενικό. Έτσι για pH μεγαλύτερο από το σημείο μηδενικού φορτίου οι συνθήκες θεωρούνται βασικές, ενώ για μικρότερο pH θεωρούνται όξινες.

Γενικά η προσρόφηση ενός κατιόντος αυξάνεται όσο αυξάνει η τιμή του pH του διαλύματος, ενώ ενός ανιόντος όσο το pH ελαττώνεται.

### Γ. Ιοντική ισχύς του διαλύματος

Η συγκέντρωση και η φύση του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στη μελέτη της προσρόφησης επηρεάζουν το φαινόμενο κυρίως όσον αφορά τη συγκέντρωση του ιόντος που προσροφάται.

Ο ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται στα πειράματα προσρόφησης με σκοπό να εξασφαλισθεί ότι σε όλη τη σειρά των δειγμάτων θα έχουμε την ίδια ιοντική ισχύ. Πολλές φορές ο ηλεκτρολύτης συμμετέχει ανταγωνιστικά στη διαδικασία της προσρόφησης. Για παράδειγμα σε πειράματα προσρόφησης Cu από ζεόλιθο παρουσία KCl ως ηλεκτρολύτη, διαπιστώθηκε ότι συγχρόνως με τη δέσμευση του Cu, λαμβάνει χώρα και δέσμευση K και μάλιστα σε ποσοστό 12,4% όταν ο ηλεκτρολύτης έχει συγκέντρωση 0.1N.

Όμως η αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, στα πραγματικά συστήματα, γενικά προκαλεί ελάττωση στην προσρόφηση του ιόντος που μελετάμε. Αυτό συμβαίνει γιατί η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και μάλιστα ιόντων του ηλεκτρολύτη. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των περιπτώσεων προσρόφησης που έχουν μελετηθεί, δεν μπορούμε να αποκλείσουμε την ύπαρξη ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του ηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια. Καθώς λοιπόν η παρουσία των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται εντονότερη ( με την αύξηση της ιοντικής ισχύος) αυτά ανταγωνίζονται και επικρατούν έναντι των ιόντων που μελετάμε τα οποία συνήθως βρίσκονται σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο διάλυμα.

Εκτός από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης κατέχει και το είδος του κατιόντος ή ανιόντος που

φέρει ο ηλεκτρολύτης, καθώς και η ικανότητα αυτών να προσροφώνται στην εξεταζόμενη επιφάνεια.

#### **Δ. Φάση του προσροφημένου ιόντος**

Η έκταση της δέσμευσης ενός ιόντος από μία επιφάνεια εξαρτάται από τη σταθερά σύνδεσης του ιόντος με την επιφάνεια. Όλα τα ιόντα δεν προσροφώνται και δεν συγκρατούνται από μια επιφάνεια με τον ίδιο τρόπο. Έτσι τα  $\text{PO}_4^{-3}$  προσροφώνται σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση και πιο ισχυρά από τα  $\text{SO}_4^{-2}$  αλλά και από τα αλογόνα. Από τα αλογόνα, το ιώδιο λόγω του μεγάλου μεγέθους του προσροφάται πιο δύσκολα από τα άλλα.

Για τα μέταλλα η έκταση δέσμευσης τους σε κάποιο προσροφητή εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες των μετάλλων όσο και από τα χαρακτηριστικά του ίδιο του προσροφητή.

#### **Ισόθερμες προσρόφησης**

Μετά την αρχική επαφή του στερεού προσροφητικού και της προ προσρόφηση ουσίας και με την πάροδο του χρόνου επέρχεται ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ποσότητας και της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί από το στερεό. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται με τον όρο προσροφητική ισορροπία, όρος που δηλώνει την δυναμική ισορροπία μεταξύ προσροφημένης και μη προσροφημένης ουσίας που υφίσταται μεταξύ των δύο φάσεων.

Προσροφημένη ουσία  $K_d/K_a$  Μη προσροφημένη ουσία, όπου  $K_a$  και  $K_d$  οι σταθερές προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι εξισώσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της προσρόφησης. Οι πιο γνωστές από αυτές είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Temkin.

#### **Εξίσωση Langmuir**

Αν ένα αέριο Α προσροφάται πάνω σε μια επιφάνεια S σύμφωνα με τη σχέση:

$$A + S \xrightleftharpoons{K_d} A \dots S$$

τότε ισχύει  $R_a = k_a P(1 - \theta)$  και  $R_d = k_d \theta$

όπου  $P$  είναι η πίεση του αερίου,  $1 - \theta$  το ακάλυπτο κλάσμα της επιφάνειας,  $\theta$  το κλάσμα της επιφάνειας που έχει καλυφθεί με το προσροφούμενο υλικό σε μονομοριακό στρώμα,  $R_a$  η ταχύτητα προσρόφησης του υλικού  $A$  πάνω στην επιφάνεια  $S$  και  $R_d$  η ταχύτητα εκρόφησής του (Novotny & Olem, 1996):

Από την εξίσωση Arrhenius έχουμε:  $k_a = A_a e^{-E_a/RT}$

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας όπου οι ταχύτητες των δύο αντίθετων φαινομένων, της προσρόφησης και της εκρόφησης είναι ίσες ισχύει:

$$R_a = R_d \leftrightarrow k_a P(1 - \theta) = k_d \theta \leftrightarrow A_a e^{-E_a/RT} (1 - \theta) = A_d e^{-E_d/RT}$$

$$\theta \leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a e^{-E_a/RT}}{A_d e^{-E_d/RT}} \leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{(E_d - E_a)/RT} \leftrightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{A_a}{A_d} e^{-\Delta H_a/RT}$$

Όπου  $\Delta H_a$  είναι η θερμότητα προσρόφησης.

Η θεωρία Langmuir στη συνέχεια κάνοντας την παραδοχή ότι  $\Delta H_a =$  σταθερά καταλήγει στην σχέση μ όπου  $K$  σταθερά.

$$\text{Προκύπτει λοιπόν ότι } \frac{\theta}{1 - \theta} = KP$$

Έστω ότι  $V$  ο όγκος του αερίου που έχει προσροφηθεί σε πίεση  $P$  στην ισορροπία ανά μονάδα μάζας στερεού και  $V_m$  ο όγκος του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού στην ίδια πίεση  $P$ , ώστε να καλυφθεί πλήρως το μονομοριακό στρώμα ( η μέγιστη προσρόφηση), τότε:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{V/V_m}{1 - V/V_m} = KP \leftrightarrow V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \leftrightarrow \frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{KV_m}$$

Ο αριστερός όρος της παραπάνω εξίσωσης εκφράζει το ποσοστό επιφανείας που μπορεί να καλυφθεί από προσροφημένο υλικό. Η γραφική παράσταση του όρου  $P/V$  σε συνάρτηση με την  $P$  θα πρέπει να δώσει ευθεία γραμμή με κλίση  $1/V_m$  και τομή με τον άξονα  $P/V$  ίση με  $1/KV_m$ .

Σε χαμηλές πιέσεις όπου το  $P$  τείνει στο μηδέν η Langmuir παίρνει τη μορφή  $V = V_m KP$ . Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ισόθερμος Henry.

Σε υψηλές πιέσεις, η επιφάνεια του στερεού τείνει να καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα και τότε  $V = V_m$ .



Η μορφή της ισόθερμης σε ενδιάμεσες από τις οριακές τιμές πίεσης, εξαρτάται από την τιμή της σταθεράς  $K$  και συνεπώς από την θερμοκρασία. Όπως αναφέρθηκε η θεωρία Langmuir προϋποθέτει σταθερή θερμότητα προσρόφησης. Η προϋπόθεση αυτή σήμερα θεωρείται λανθασμένη. Πάντως για αρκετά συστήματα αερίου- στερεού αλλά και υγρού- στερεού, η Langmuir δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξίσωση Langmuir (Metcalf & Eddy, 1991):

☐ Ισχύει με την προϋπόθεση ότι σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια.

☐ Ισχύει με την προϋπόθεση ότι η θερμότητα προσρόφησης  $\Delta H_a$  διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου και είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας από προσροφημένη ουσία.

☐ Δεν λαμβάνει υπόψη τυχόν μετατροπές της προσροφημένης ουσίας, συνέπεια αντιδράσεων, πάνω στην επιφάνεια.

☐ Η προσρόφηση περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας (εντοπισμένη προσρόφηση).

Μορφές ισόθερμης Langmuir που περιγράφει την προσρόφηση υγρού από στερεό υπόστρωμα

Η εξίσωση Langmuir προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό παίρνει τη μορφή:

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου  $x/m$  η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού δείγματος η οποία στη συνέχεια παριστάνεται ως  $X$ ,  $C$  η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (Sawyer, McCarty & Parkin, 1994). Η εξίσωση Langmuir με αυτή την μορφή έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Έχει επίσης γίνει αντικείμενο κριτικής για την ορθότητα χρησιμοποίησή της στα συστήματα υγρού- στερεού όσον αφορά τουλάχιστον την περίπτωση που το στερεό είναι εδαφικό δείγμα ή ένα ορυκτό. Κάνοντας μετατροπές στην παραπάνω εξίσωση, προκύπτει:

$$X = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC} \Leftrightarrow X + XKC = X_{\max} KC \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1 + KC}{X_{\max} K} \Leftrightarrow \frac{C}{X} = \frac{1}{X_{\max} K} + \frac{C}{X_{\max}}$$

Η παραπάνω εξίσωση στις περισσότερες περιπτώσεις δεν δίνει ευθεία όπως αναμένεται και αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η θεωρία αναπτύχθηκε για να περιγράψει την προσρόφηση αερίων από στερεά. Στην προσρόφηση αερίου από στερεό, τα μόρια του αερίου προσροφούνται σε ενεργές θέσεις του στερεού( πόρους). Αντίθετα στην προσρόφηση υγρού από στερεό, η προσρόφηση σωματιδίων( μορίων ή ατόμων) συνεπάγεται την αντικατάσταση ενός άλλου σωματιδίου που βρίσκεται στην επιφάνεια του στερεού και το οποίο περνά στο διάλυμα. Πρόβλημα στην χρησιμοποίηση της Langmuir παρατηρείται στον υπολογισμό της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί από το υπόστρωμα. Η μέγιστη αυτή ποσότητα που υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης  $C/X$  σε συνάρτηση με το  $C$ , δεν συμπίπτει( σε πολλές περιπτώσεις) με την πειραματικά προσδιοριζόμενη. Για το λόγο αυτό η  $X_{\max}$  υπολογίζεται συνήθως από την γραφική παράσταση  $X = f(C)$  – ισόθερμη συστήματος (Metcalf & Eddy, 1991).

### Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich ορίστηκε αρχικά ως εμπειρική σχέση, κατόπιν όμως ερμηνεύτηκε θεωρητικά, με τη χρήση ενός μοντέλου προσρόφησης στο οποίο η θερμότητα προσρόφησης μεταβάλλεται εκθετικά με το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας- υποστρώματος. Η εξίσωση Freundlich σε αντίθεση με την Langmuir, δεν θεωρεί ύπαρξη ανώτατου ορίου προσρόφησης ( $X_{\max}$ ).

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή:

$\theta = AP^\beta$  ή  $V = AP^\beta$  όπου  $A$  σταθερά και το  $\beta$  δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = \frac{RT}{\Delta H_\alpha^0}$$

Η εξίσωση Freundlich δέχεται ότι η  $\Delta H_\alpha$  μεταβάλλεται και μάλιστα ελαττώνεται με την προσρόφηση, δηλαδή με την κάλυψη της επιφάνειας λόγω προσρόφησης, άρα εξαρτάται από το  $\theta$  σύμφωνα με τη σχέση : -  $\Delta H_\alpha = \Delta H_\alpha^0 \ln \theta$  όπου  $\Delta H_\alpha^0$  η αρχική θερμότητα προσρόφησης όταν το  $\theta$  τείνει στο μηδέν( Ιωάννου Α. 2001)..

Έτσι:  $\beta = \frac{RT}{\Delta H_\alpha^0 / \ln \theta}$  όπου  $\ln \theta < 0$ , διότι  $\theta < 1$ .

Η εξίσωση Freundlich προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της προσρόφησης υγρού από στερεό υπόστρωμα τροποποιείται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = AC^\beta \Leftrightarrow X = AC^\beta \Leftrightarrow \log X = \log A + \beta \log C \quad \text{με } 0 < \beta < 1.$$

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην λογαριθμοποιημένη μορφή της παραπάνω εξίσωσης δίνει ευθείες με κλίση  $\beta$  και τομή με τον άξονα  $\log X$  ίση με  $\log A$ . Η εξίσωση Freundlich έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή διαφόρων συστημάτων, με επιτυχία.

### Εξίσωση Temkin

Η ισόθερμος αυτή είναι μια παραλλαγή της ισόθερμης Langmuir και δέχεται ότι  $\Delta H_a = f(\theta)$ , και έχει για την προσρόφηση υγρού από στερεό, τη μορφή:

$$X = a + b \ln C$$

όπου  $a = RTX_{\max} \ln(A/B)$ ,  $b = RTX_{\max}/B$ , όπου  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $A = e^{a/b}$  και  $B$  σταθερές. Οι σταθερές  $A$  και  $B$  ενέχουν όρους που καθορίζουν το σύστημα, δηλαδή την  $\Delta H_a$  καθώς και τις σταθερές Arrhenius  $A_d$  και  $A_a$  (Ιωάννου Α. 2001).

## 2.ΥΛΙΚΑ & ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Υλικά προσρόφησης

#### 2.1.1 Γκαιτίτης

#### Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα $Fe^{3+}$

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- Α) 1M νιτρικού σιδήρου το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο σε δισαπασταγμένο νερό.

- Β) 5M KOH

Από το διάλυμα Α λαμβάνονται 50ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90ml από το διάλυμα Β. Αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπασταγμένο νερό μέχρι την συμπλήρωση του ενός λίτρου και αφήνεται στους 70°C για εξήντα ώρες. Κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου το



καστανέρυθρο ίζημα του σίδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια το ίζημα αυτό διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με την χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα ωχροκίτρινο λεπτόκοκκο υλικό.

### **2.1.2 Ζεόλιθος**

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρί- γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

## **2.2 Διαλύματα ηλεκτρολύτη**

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα ηλεκτρολύτη KCl συγκέντρωσης 0,1 M και 0,01 M. Για την παρασκευή των διαλυμάτων αρχικά ζυγίστηκαν 7,453g και 0,7453g στερεού KCl για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη αντίστοιχα. Οι ποσότητες στη συνέχεια προστέθηκαν σε τρεις ογκομετρικές φιάλες του ενός λίτρου για κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Τα τρία διαλύματα από κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη που προέκυψαν ρυθμίζονται σε pH 6, 8 και 10.

Αρχικά γίνεται μέτρηση του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου.

### **2.3 Διάλυμα Ψευδαργύρου**

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα 1000mg/ L ψευδαργύρου της Perkin- Elmer.

Δεν πραγματοποιήθηκε αραίωση αλλά χρησιμοποιήθηκε κατευθείαν το πυκνό διάλυμα των 1000 mg/ L.

### **2.4 Διαδικασία του πειράματος.**

Το σχέδιο του πειράματος εμφανίζεται στο Πίνακα 1.

Αρχικά ζυγίζεται 1 g από την κάθε ουσία. Το 1g τοποθετείται σε πλαστική φιάλη των 100ml. Στην συνέχεια προστίθεται ο ηλεκτρολύτης και αφήνεται 24h να ισορροπήσει το μείγμα. Οι φιάλες ανακινούνται περιοδικά.

Μετά από μια μέρα ελέγχεται το pH και ξαναρυθμίζεται στην αρχική τιμή του. Η ρύθμιση του pH γίνεται με τη χρήση KOH σε περίπτωση που το pH είναι μικρότερο από το επιθυμητό και με χρήση HCl σε περίπτωση που το pH είναι μεγαλύτερο. Στα φιαλίδια προστίθενται πέντε διαφορετικές ποσότητες, με τη χρήση σιφωνίου πλήρωσης, από το διάλυμα του κατιόντος έτσι ώστε να έχουμε και τις πέντε συγκεντρώσεις του κατιόντος για κάθε συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και σε κάθε pH.

Τα φιαλίδια αφήνονται για 48h στους 25 °C. Μετά από αυτό το διάστημα τα δείγματα διηθούνται. Στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που απέμεινε μετά την προσρόφηση. Ο προσδιορισμός γίνεται με ατομική απορρόφηση.

Στο υλικό που απέμεινε μετά την διήθηση ξαναπροσθέτουμε 40ml ηλεκτρολύτη και το αφήνουμε για άλλες 48h. Τα δείγματα διηθούνται μετά τις δύο μέρες και στο διήθημα προσδιορίζεται η ποσότητα του κατιόντος που εκροφήθηκε με την χρήση της ατομικής απορρόφησης.

## 2.5 Προσδιορισμός του Zn με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

Ο προσδιορισμός του Zn έγινε απευθείας στο αρχικό εκχύλισμα με εξάρτημα φλόγας. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Στον Πίνακα 2.1. παρουσιάζονται οι συνθήκες μέτρησης με AAS του ψευδαργύρου.

**Πίνακας 2.1.** Συνθήκες μέτρησης του Zn με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (εξάρτημα φλόγας).

Στοιχείο	$\lambda$ (nm)	Σχισμή (nm)	Ρεύμα Λυχνίας (mA)	Όριο Ανίχνευσης ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Ευαισθησία ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Γραμμική Περιοχή ( $\text{mg L}^{-1}$ ).
----------	----------------	-------------	--------------------	--	-----------------------------------	--

						0-
<b>Zn</b>	213,9	0,7	20	0,045	0,02	100

Η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μονοστοιχειακή, κοίλης καθόδου (HCL), Perkin Elmer. Η ένταση ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε καθορίστηκε από τις οδηγίες του οργάνου και από τις αναγραφόμενες ενδείξεις πάνω στην λυχνία.



Lamp with Intensifier - Adapter Cable for use with Models 5100, 5100 (PC), 4110 ZL, 4100, 4100 ZL, 3300, 2100 and 1100(B)

#### Εικόνα Λυχνία Κοίλης Καθόδου

Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε ως η συγκέντρωση του μετάλλου που αντιστοιχεί στη μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου στο δείγμα και όχι στο υπόβαθρο του σήματος. Η ένδειξη αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$A_{\min} = A_y + 3 S_y$$

Όπου  $A_{\min}$  η μικρότερη ένδειξη που οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου  $A_y$  είναι ο μέσος όρος των ενδείξεων του λευκού δείγματος και  $S_y$  η τυπική απόκλιση των ενδείξεων αυτών.

Οι μετρήσεις γίνονταν με αποτίμηση του εμβαδού της κορυφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνονταν με αποτίμηση του ύψους της κορυφής. Αυτού του είδους οι μετρήσεις απαιτούν μικρότερους χρόνους ατομοποίησης για εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις αποτίμησης του εμβαδού της κορυφής.

### 2.6 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασιζόμενη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής μέρη :

- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες).
- Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο)

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα , αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στην συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.

### **3. Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσρόφησης- Εκρόφησης**

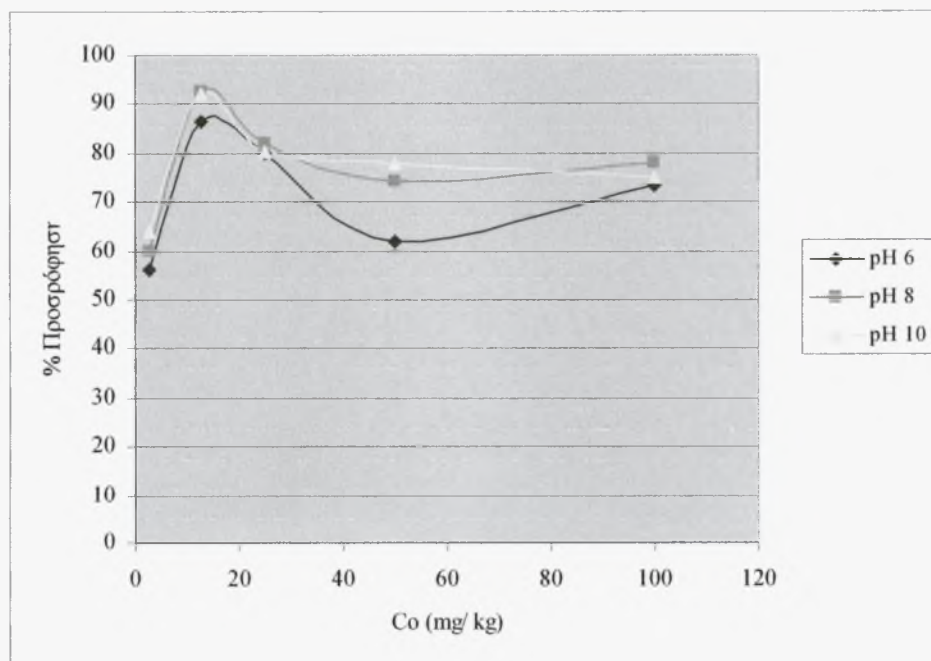
Το σύνολο των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εμφανίζονται στους πίνακες 3-14 του παραρτήματος. Στους πίνακες της προσρόφησης παρουσιάζεται η αρχική ποσότητα ( $C_0$ ) του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε, η συγκέντρωση του μετάλλου που μετρήθηκε στο διάλυμα ( $X$ ), η συγκέντρωση που προσροφήθηκε ( $C$ ) καθώς και το επί τοις εκατό ποσοστό προσρόφησης του ιόντος του μετάλλου από το κάθε υλικό. Στους πίνακες της εκρόφησης περιέχονται η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, η συγκέντρωση του ιόντος του βαρέου μετάλλου που εκροφήθηκε καθώς και το επί τοις εκατό ποσοστό εκρόφησης.

### 3.1 Ψευδάργυρος

#### 3.1.1 Προσρόφηση- Γκαιτίτης

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται ότι η προσρόφηση στο γκαιτίτη έχει ανοδική τάση, δηλαδή αυξάνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του ψευδαργύρου στο διάλυμα, μέχρι συγκέντρωσης 12,5 και στη συνέχεια η προσρόφηση μειώνεται ελαφρά και τείνει να σταθεροποιηθεί. Γενικά η προσρόφηση για όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από 60, φτάνει ως 91% και στη συνέχεια πέφτει.

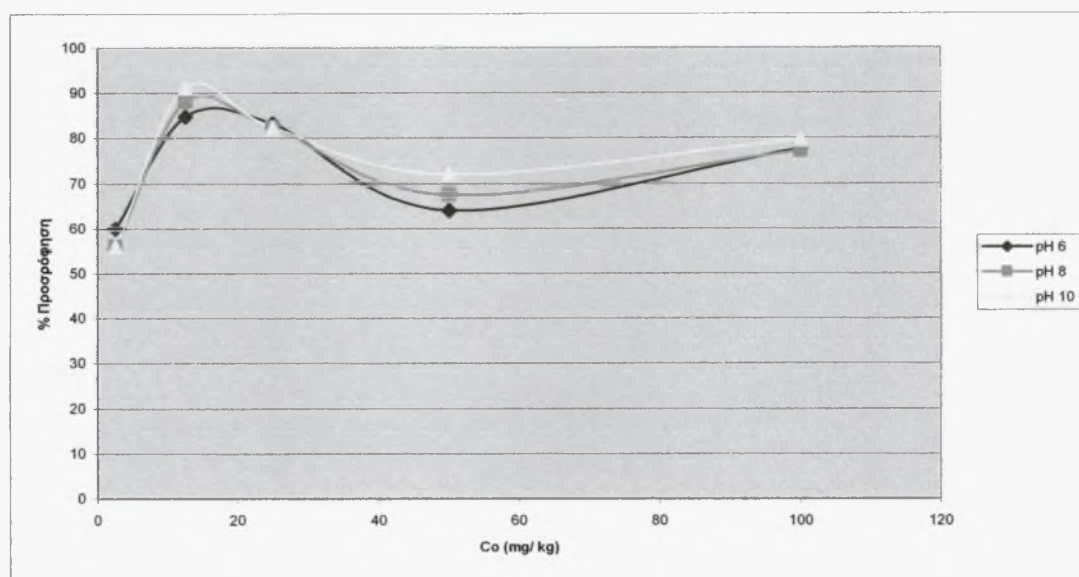
**PH**



Διάγραμμα 3.42 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M

Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1 M η μεγαλύτερη προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε pH 10 στις μικρές συγκεντρώσεις ενώ η διαφορά στις προσροφήσεις τείνει να μειωθεί με την αύξηση των συγκεντρώσεων του μετάλλου.

#### Ηλεκτρολύτης 0,01M

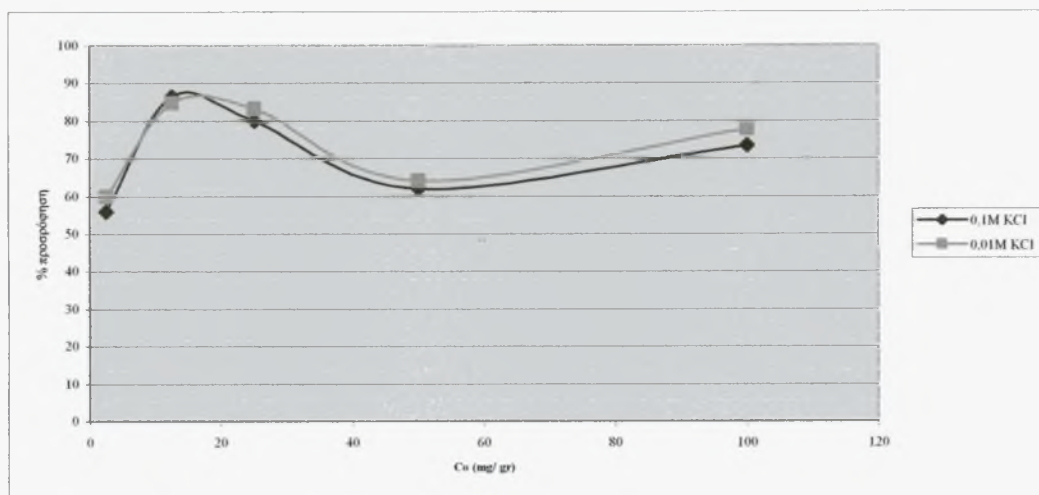


Διάγραμμα 3.43 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M

Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01 M ο ψευδάργυρος προσροφάται με παρόμοιο τρόπο σε όλα τα pH.

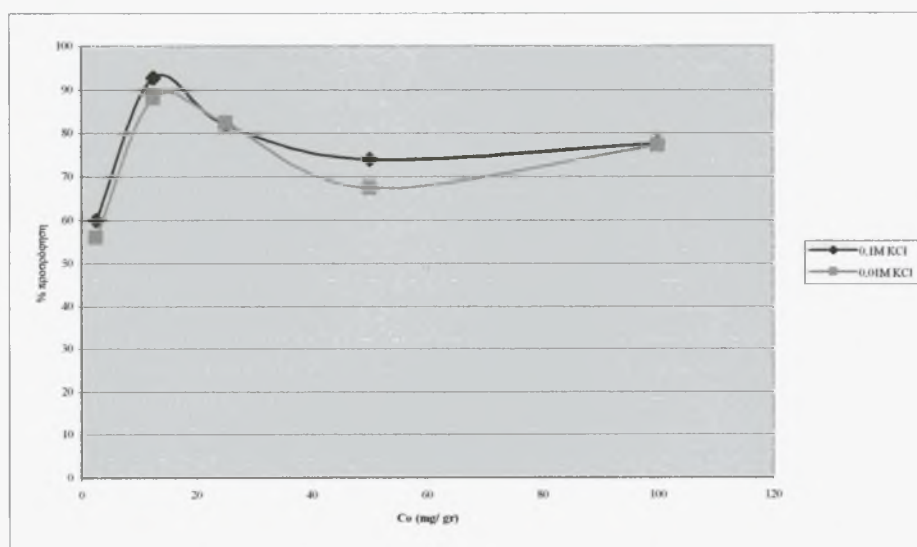


### Ηλεκτρολύτης



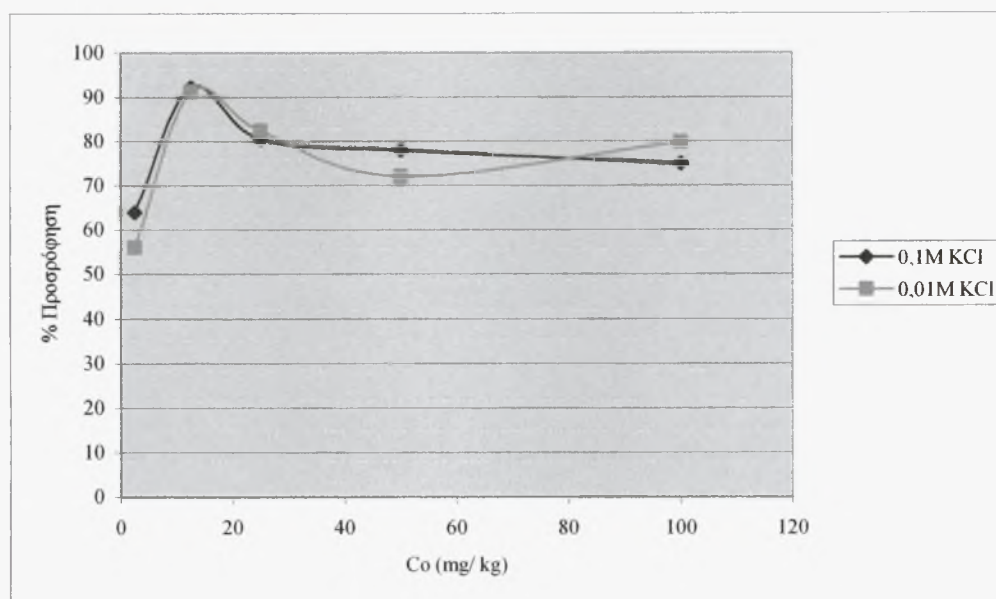
Διάγραμμα 3.44 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Η προσρόφηση και στις δυο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη είναι σχεδόν ίση με αυτή σε συγκέντρωση 0,1M ελαφρώς μικρότερη.



Διάγραμμα 3.45 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Για pH 8 η προσρόφηση γίνεται μικρότερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M όσο αυξάνει η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διάλυμα.



Διάγραμμα 3.46 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

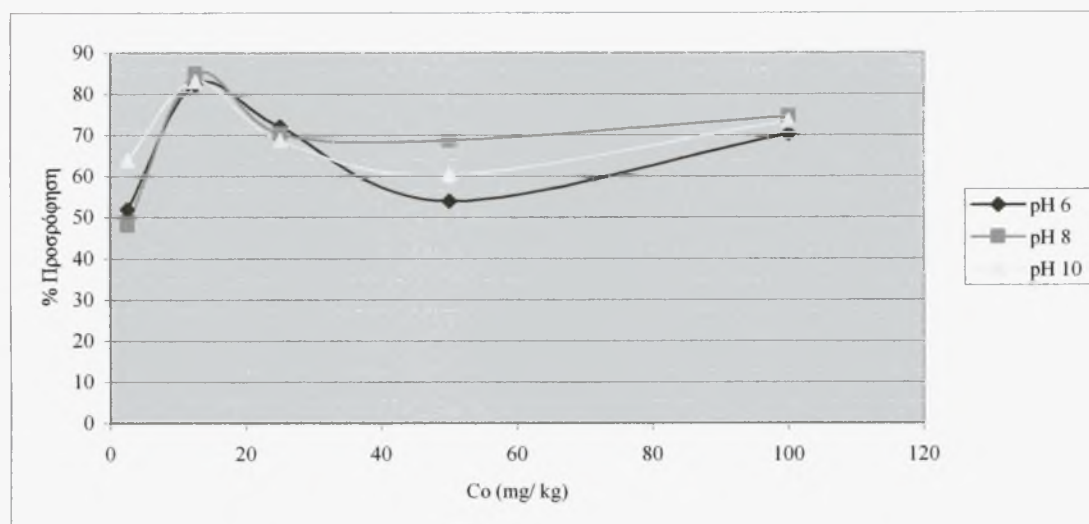
Για pH 10 η προσρόφηση είναι παρόμοια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη.

### 3.1.2. Προσρόφηση- Ζεόλιθος

Στην περίπτωση του ζεόλιθου η προσρόφηση κυμαίνεται από 48% το ελάχιστο και φτάνει μέχρι το 90,4%. Η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου κατά τις δύο πρώτες συγκεντρώσεις ενώ στη συνέχεια μειώνεται και τείνει να σταθεροποιηθεί. .

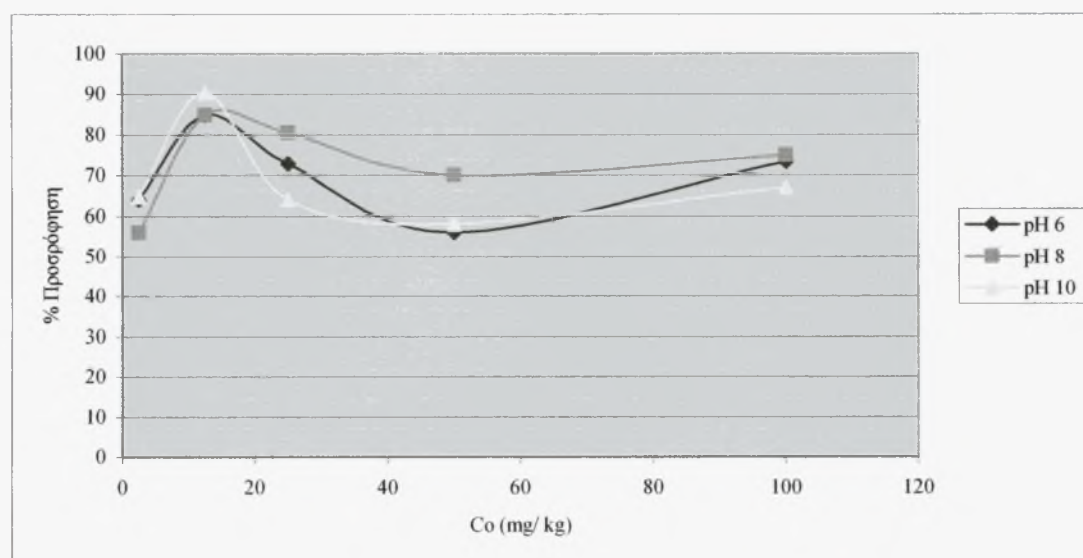


pH



Διάγραμμα 3.47 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M

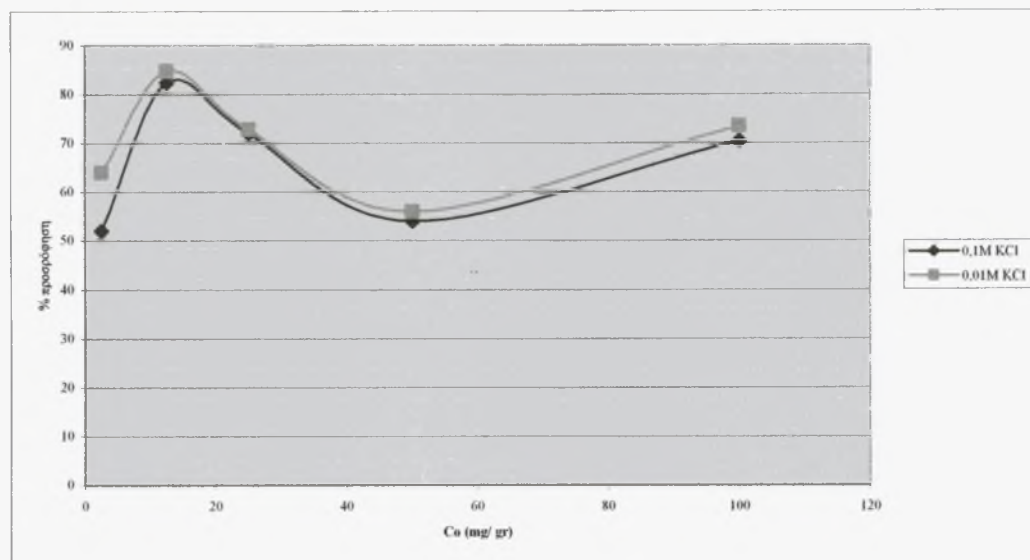
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M η μικρότερη προσρόφηση εμφανίζεται για pH 6 για συγκέντρωση 50 ενώ για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου είναι παρόμοια.



Διάγραμμα 3.48 Προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M

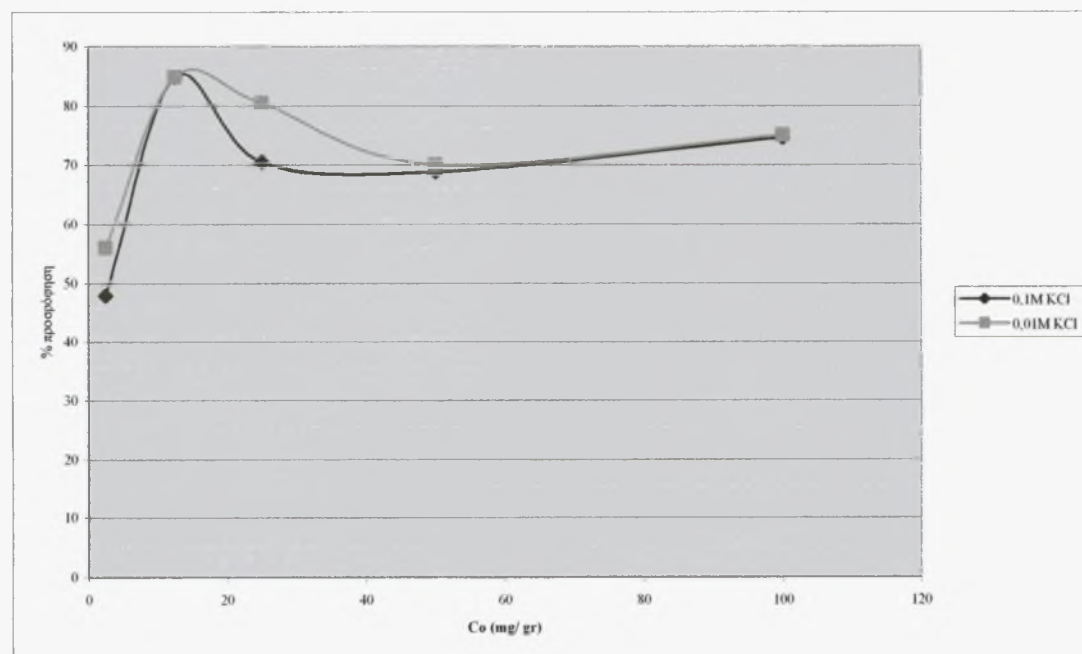
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται όταν το pH είναι ίσο με 8.

### Ηλεκτρολύτης



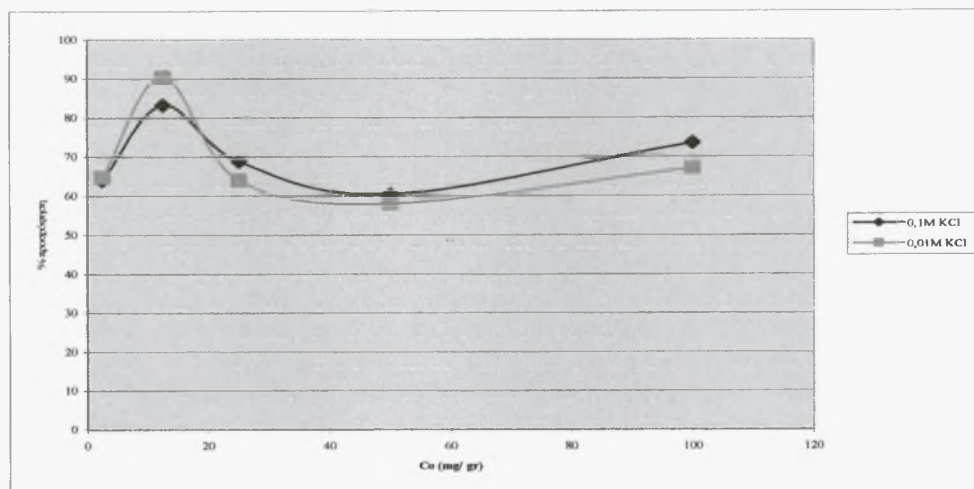
Διάγραμμα 3.49 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Για pH 6 η προσρόφηση είναι παρόμοια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.50 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Η προσρόφηση του ψευδαργύρου για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε συγκέντρωση 0,1M.



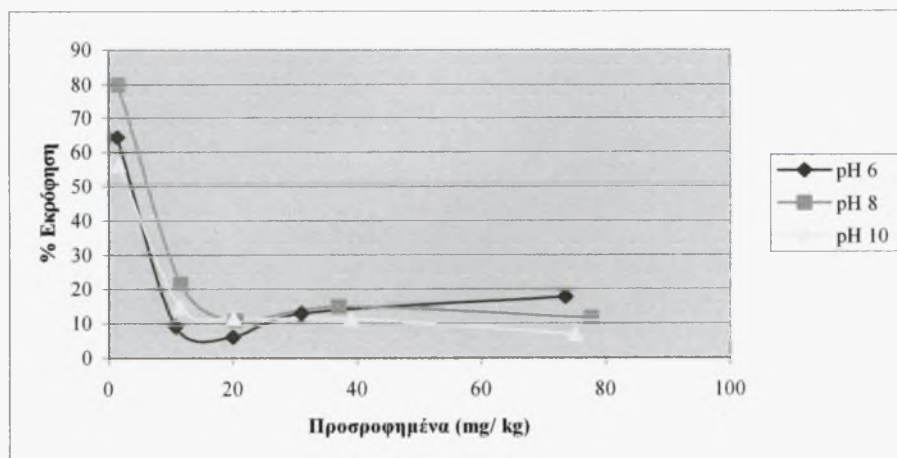
Διάγραμμα 3.51 Επί τοις εκατό προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Σε pH 10 η προσρόφηση είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M.

### 3.2.1 Εκρόφηση- Γκαϊτίτης

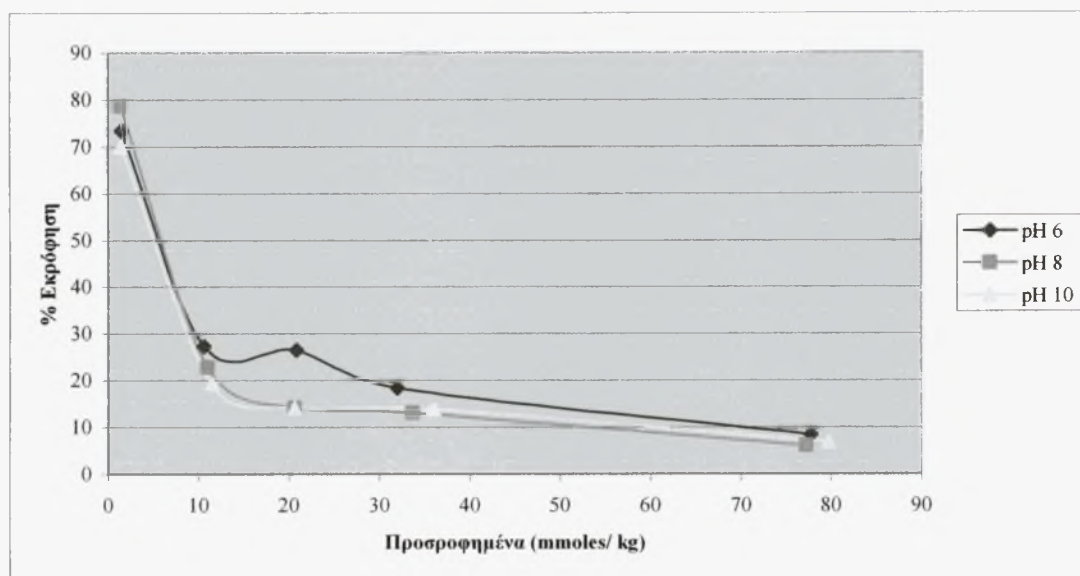
Η εκρόφηση στον γκαϊτίτη είναι υψηλή για την αρχική μικρή συγκέντρωση ενώ μειώνεται απότομα με την αύξηση των συγκεντρώσεων του προσροφημένου ψευδαργύρου.

pH



Διάγραμμα 3.52 Εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M

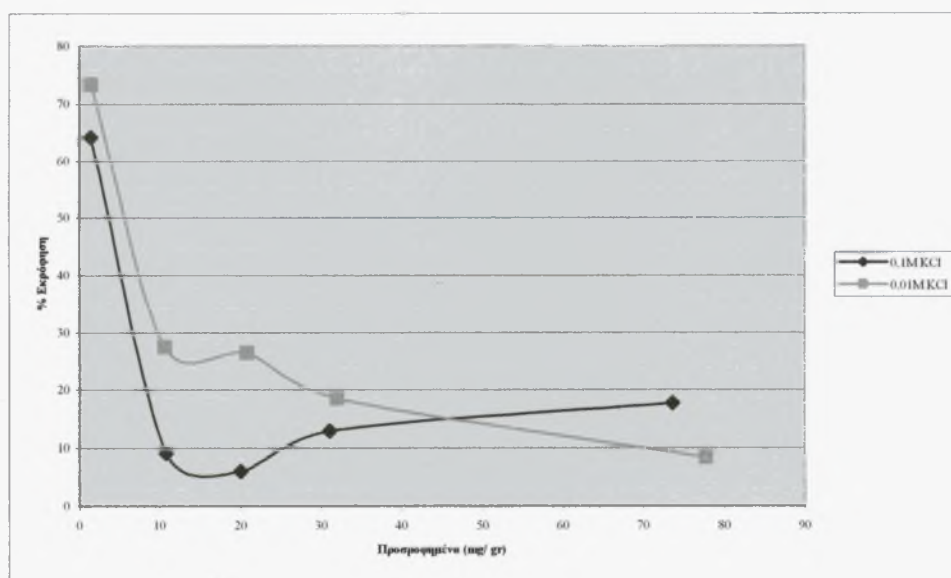
Όπως φαίνεται στην γραφική αρχικά η μεγαλύτερη εκρόφιση παρατηρείται για pH 8 ενώ μετά από τη συγκέντρωση 20 η μεγαλύτερη εκρόφιση εμφανίζεται για pH 6.



Διάγραμμα 3.53 Εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01

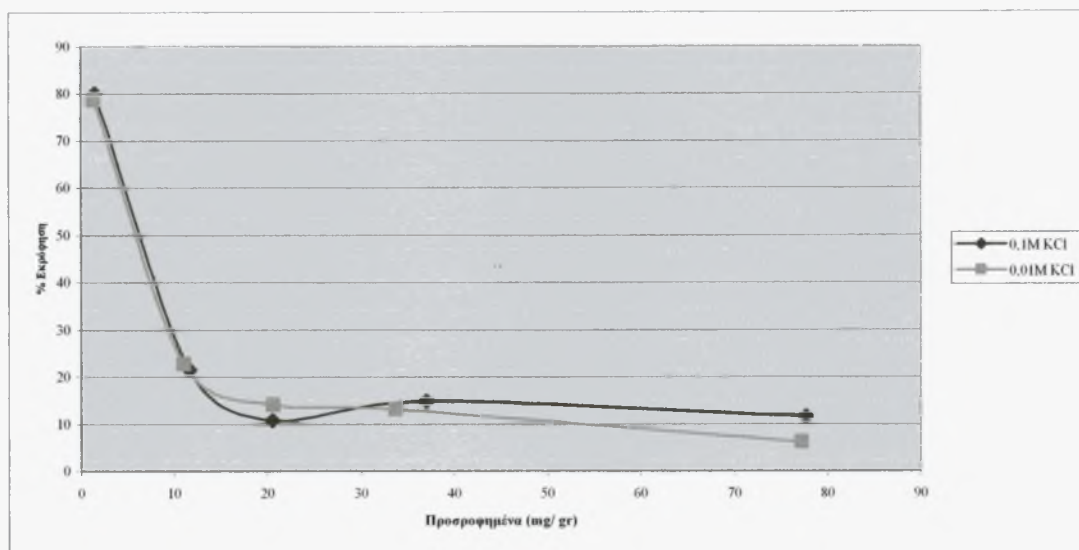
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M η μεγαλύτερη εκρόφιση προέκυψε για pH ίσο με 6. Στα άλλα δύο pH τα ιόντα εκροφούνται με τον ίδιο ρυθμό.

### Ηλεκτρολύτης



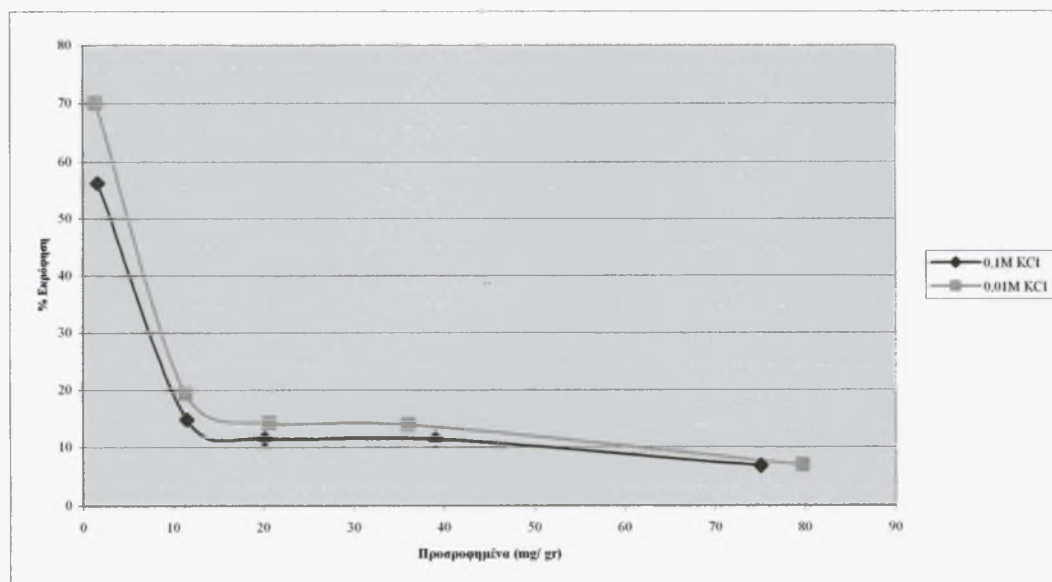
Διάγραμμα 3.54 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Για pH 6 η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρήθηκε για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M. Η διαφορά εμφανίζεται μεγάλη στην αρχή και τείνει να μειωθεί με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφημένου μετάλλου.



Διάγραμμα 3.55 Επί τοις εκατό εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Για pH 8 η παρατηρούμενη εκρόφηση είναι ίδια και για τις δύο συγκεντρώσεις του ηλεκτρολύτη.



Διάγραμμα 3.56 Επί τοις εκατό εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

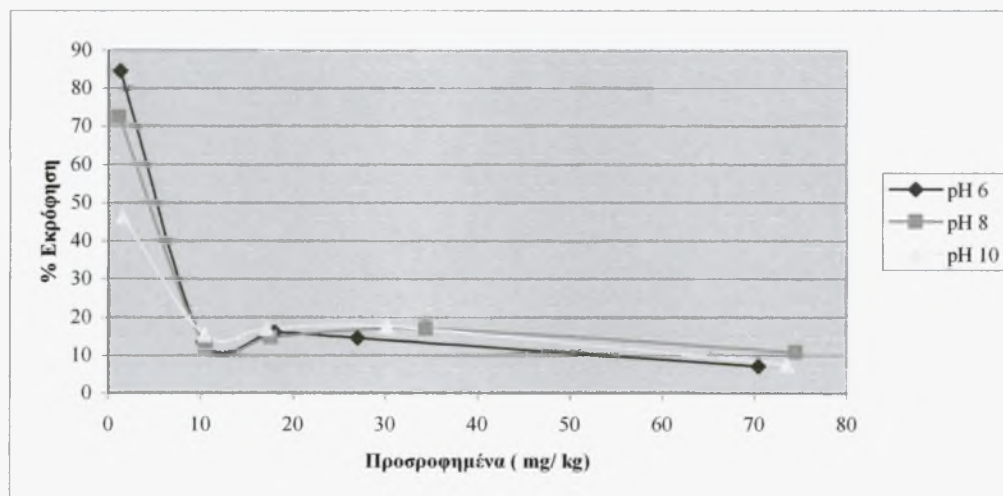


Ομοίως με τα προηγούμενα η εκρόφηση είναι παρόμοια και για τις δύο συγκεντρώσεις.

### 3.2.2 Εκρόφηση Ζεόλιθος

Στην περίπτωση του ζεολίθου βρέθηκε ότι η εκρόφηση είναι υψηλά στην αρχή, μειώνεται απότομα και στη συνέχεια ο ρυθμός εκρόφησης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

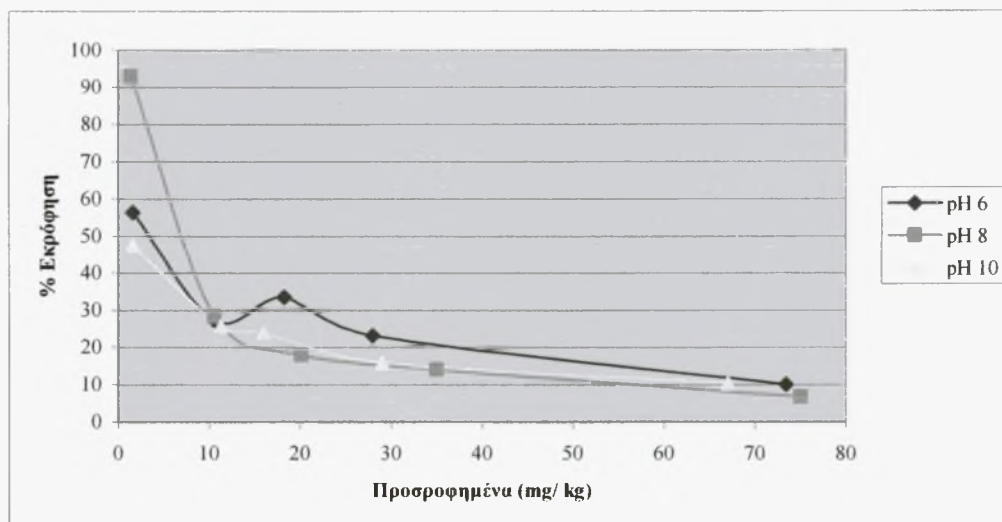
pH



Διάγραμμα 3.57 Εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M

Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M αρχικά η μικρότερη εκρόφηση παρατηρείται για pH 10 αλλά μετά ο ρυθμός τείνει να γίνει ο ίδιος ενώ η εκρόφηση γίνεται μικρότερη για pH 6.

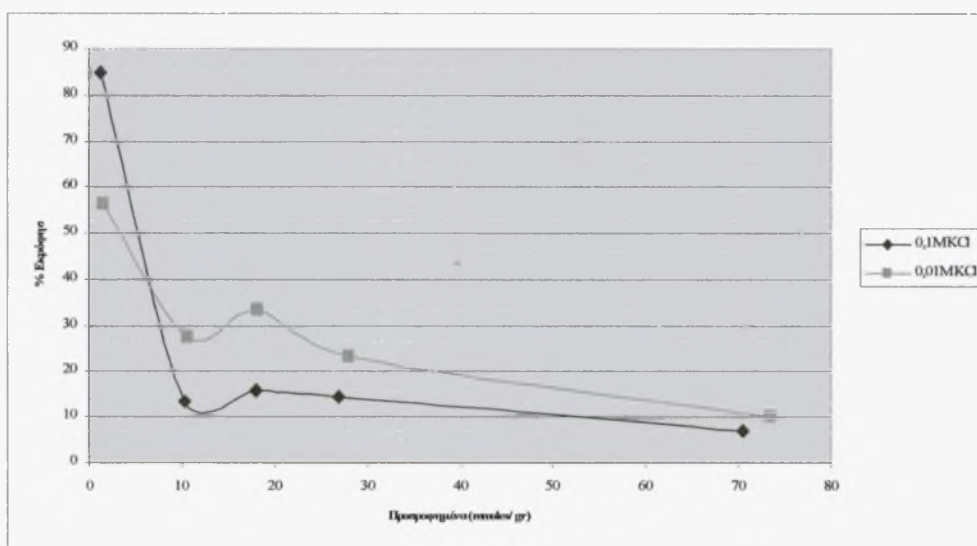




Διάγραμμα 3.58 Εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε τρία pH σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M

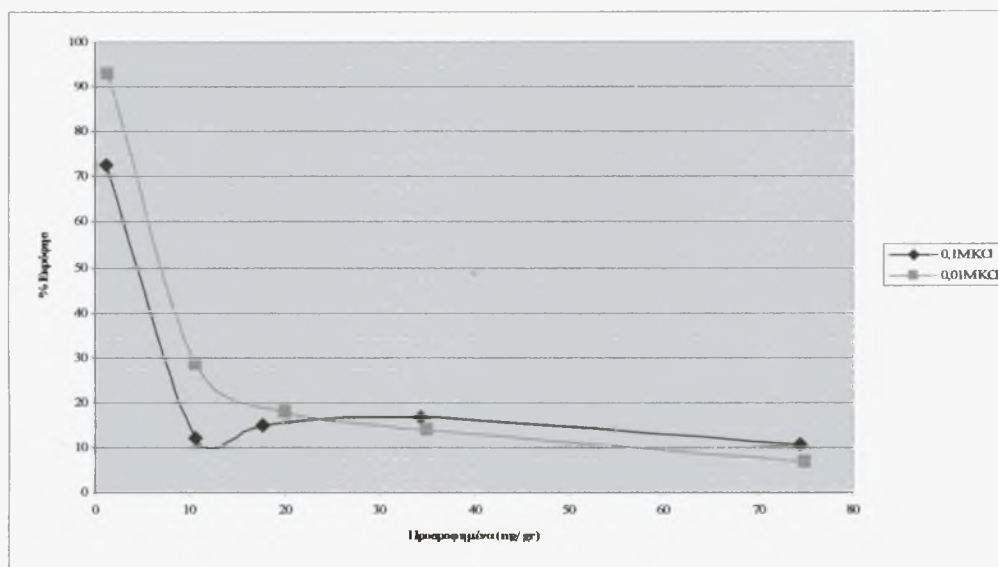
Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M η εκρόφηση είναι σαφώς μεγαλύτερη για pH 8 ενώ μετά από συγκέντρωση 10 μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται σε pH 6.

### Ηλεκτρολύτης



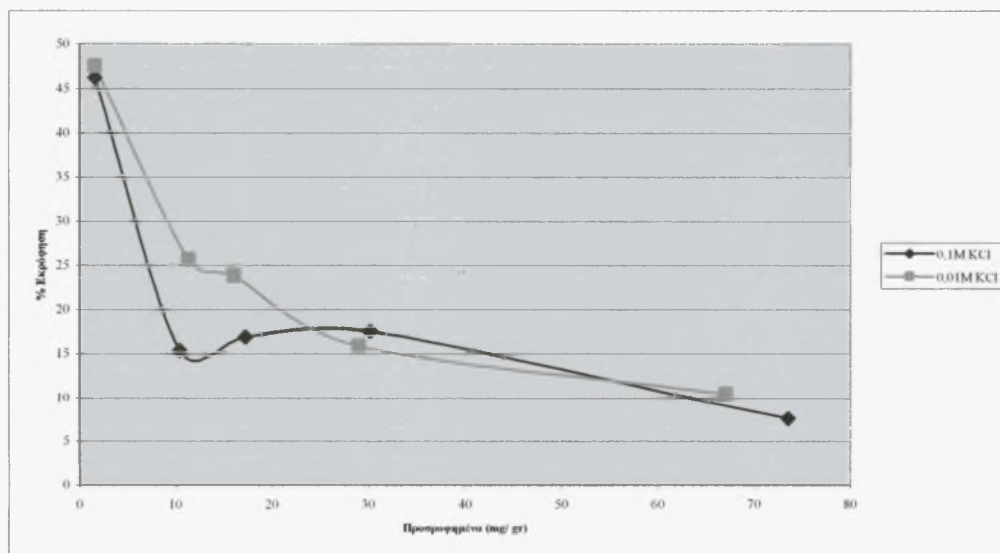
Διάγραμμα 3.59 Επί τοις εκατό εκρόφηση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 6 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Για pH 6 η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρείται για την μικρή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη εκτός από τη μικρότερη προσροφημένη ποσότητα του ψευδαργύρου ενώ η διαφορά μεταξύ των περιπτώσεων μειώνεται όσο αυξάνει η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος.



Διάγραμμα 3.60 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 8 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Η εκρόφιση είναι ελαφρώς μικρότερη για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M αλλά οι διαφορές τείνουν να μειωθούν με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφημένου ψευδαργύρου.



Διάγραμμα 3.61 Επί τοις εκατό εκρόφιση ιόντων ψευδαργύρου σε pH 10 για τις δύο συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη.

Αρχικά παρατηρείται μεγαλύτερη εκρόφιση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M αλλά ο ρυθμός προσρόφησης τείνει να γίνει ο ίδιος ενώ μειώνεται συνεχώς.

## **4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

Στόχος του πειράματος ήταν η δυνατότητα χρήσης διαφόρων φυσικών υλικών για τη βελτίωση ρυπασμένων εδαφών με ψευδάργυρο. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

### **4.1 Προσρόφηση**

■ Η προσρόφηση τόσο στο ζεόλιθο όσο και στο γκαιτίτη αυξάνει αρχικά και στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται σε ένα σταθερό ρυθμό όσο αυξάνει η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διάλυμα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι κενές θέσεις των υλικών αρχικά είναι ακόρεστες και έχουν την δυνατότητα να προσροφήσουν μεγάλες ποσότητες ενώ στην συνέχεια αρχίζουν να κορένονται με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός προσρόφησης.

■ Στο γκαιτίτη όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα παραμένει σταθερή, μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται όταν το pH είναι 10. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο διάλυμα.

■ Στον ζεόλιθο η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρήθηκε σε pH 8 για σταθερή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη στο διάλυμα.

■ Στον γκαιτίτη για σταθερό pH η προσρόφηση δεν παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά για όλες τις τιμές του. Έτσι για pH ίσο με 6 μεγαλύτερη προσρόφηση εμφανίζεται για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίσο με 0,01M, για pH 8 σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,1M ενώ για pH 10 η προσρόφηση δεν έχει διαφορά μεταξύ των διαφορετικών συγκεντρώσεων του ηλεκτρολύτη.

■ Στον ζεόλιθο η προσρόφηση εμφανίζεται μεγαλύτερη σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M στα μικρά pH δηλαδή για pH 6 και 8, ενώ σε pH 10 είναι μικρότερη.

■ Ο γκαιτίτης συνολικά εμφανίζει μεγαλύτερη προσρόφηση από ότι ο ζεόλιθος για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του pH και του ηλεκτρολύτη.

## 4.2 Εκρόφηση

■ Τόσο στο γκαϊτίτη όσο και στο ζεόλιθο η εκρόφηση αρχικά είναι μεγάλη αλλά στη συνέχεια μειώνεται απότομα και από εκείνο το σημείο και μετά παραμένει σταθερή.

■ Στον γκαϊτίτη η εκρόφηση αρχικά είναι της τάξεως του 80% για την αρχική συγκέντρωση του προσροφημένου ψευδαργύρου αλλά αμέσως μετά μειώνεται και φτάνει το 6%. Το ίδιο παρατηρείται και στο ζεόλιθο με μέγιστη εκρόφηση το 84% και ελάχιστη το 10%.

■ Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,1M στο γκαϊτίτη αρχικά μεγαλύτερη εκρόφηση εμφανίζεται για pH 8 μέχρι τη μέση συγκέντρωση του προσροφημένου ψευδαργύρου, ενώ από το σημείο αυτό και μετά η εκρόφηση γίνεται μέγιστη για pH 6. Στον ζεόλιθο αρχικά η μικρότερη εκρόφηση παρατηρείται για pH 10 αλλά μετά ο ρυθμός τείνει να γίνει ο ίδιος ενώ η εκρόφηση γίνεται μικρότερη για pH 6.

■ Για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M τόσο στο γκαϊτίτη όσο και στο ζεόλιθο η μεγαλύτερη εκρόφηση παρατηρείται για pH ίσο με 6. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ο ψευδάργυρος σε pH 6 είναι ιδιαίτερα διαλυτός και ευκίνητος.

■ Η εκρόφηση στο γκαϊτίτη είναι σταθερή και ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα όταν το pH παραμένει σταθερό. Το ίδιο ισχύει και για το ζεόλιθο με εξαίρεση την περίπτωση όπου το pH είναι ίσο με 6 όπου εμφανίζεται μεγαλύτερη εκρόφηση για συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ίση με 0,01M.

Οι Tiller and al (1984) μελέτησαν την αντίδραση των ιόντων Cd, Ni και Zn με ορυκτά της αργίλου με διαφορετική ορυκτολογική σύσταση και ιδιότητες. Οι αντιδράσεις της προσρόφησης χαρακτηρίστηκαν από την μεταβολή του pH και από το σχήμα των καμπυλών προσρόφησης. Από τη μελέτη προέκυψε ότι ένα εύρος παραγόντων επιδρά στην αντίδραση των βαρέων μετάλλων με το έδαφος. Τρία είδη αντιδράσεων αναγνωρίστηκαν: i) αυτές που σχετίζονται με την προσρόφηση από οξείδια του σιδήρου. Οι αντιδράσεις αυτές εμφανίζεται να ελέγχονται από μηχανισμούς υδρόλυσης των ιόντων των μετάλλων, ii) αυτές που σχετίζονται με την προσρόφηση από την οργανική ουσία, iii) αυτές που σχετίζονται με την προσρόφηση

από τα ορυκτά τύπου 2:1. Συγκεκριμένα η προσρόφηση μελετήθηκε για συγκέντρωση Cd και Zn  $5 \cdot 10^{-6}$  molar και σε συγκέντρωση ηλεκτρολύτη 0,01M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Οι καμπύλες προσρόφησης που προέκυψαν είχαν χαρακτηριστική σιγμοειδή μορφή. Από την μελέτη προέκυψε ότι ο επί τοις εκατό προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση του pH.

Γενικά ο ψευδάργυρος προσροφείται ικανοποιητικά. Όμως τα ίδια υλικά παρουσιάζουν και σχετικά υψηλή εκρόφηση. Για αυτό το λόγω ο γκαϊτίτης και ο ψευδάργυρος θα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπό όρους για την βελτίωση εδαφών ρυπασμένων με ψευδάργυρο. Συγκεκριμένα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση του ρύπου στο έδαφος, το pH αυτού, η ιοντική ισχύς του διαλύματος καθώς και το επιθυμητό επίπεδο συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο έδαφος μετά από την αποκατάσταση της ρύπανσης. Επειδή ο ψευδάργυρος αποτελεί σε μικρές ποσότητες θρεπτικό στοιχείο για τις καλλιέργειες τα όρια ύπαρξής του στο έδαφος είναι πιο ανεκτά σε σχέση με άλλα βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην πράξη για την βελτίωση των εδαφών.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1. Πειραματικό σχέδιο ψευδαργύρου

Κωδικός	ph	Ηλεκτρολύτης KCl M	Συγκεντρώσεις Zn ppm	Ποσότητα σε ml που προστέθηκε από πρότυπο διάλυμα 1000 ppm Zn
1αΑ	6	0,1	2,5	0,1
1αΒ	6	0,1	12,5	0,5
1αΓ	6	0,1	25	1
1αΔ	6	0,1	50	2
1αΕ	6	0,1	100	4
1βΑ	8	0,1	2,5	0,1
1βΒ	8	0,1	12,5	0,5
1βΓ	8	0,1	25	1
1βΔ	8	0,1	50	2
1βΕ	8	0,1	100	4
1γΑ	10	0,1	2,5	0,1
1γΒ	10	0,1	12,5	0,5
1γΓ	10	0,1	25	1
1γΔ	10	0,1	50	2
1γΕ	10	0,1	100	4
2αΑ	6	0,01	2,5	0,1
2αΒ	6	0,01	12,5	0,5
2αΓ	6	0,01	25	1
2αΔ	6	0,01	50	2
2αΕ	6	0,01	100	4
2βΑ	8	0,01	2,5	0,1
2βΒ	8	0,01	12,5	0,5
2βΓ	8	0,01	25	1
2βΔ	8	0,01	50	2
2βΕ	8	0,01	100	4
2γΑ	10	0,01	2,5	0,1
2γΒ	10	0,01	12,5	0,5
2γΓ	10	0,01	25	1
2γΔ	10	0,01	50	2
2γΕ	10	0,01	100	4

Πίνακας 2. Ποσοστό προσρόφησης Zn από το Γκαϊτίτη

	Αρχική Συγκέντρωση Zn που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσρφημένων ιόντων Zn (ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Zn
1αΑ	2,5	1,40	56
1αΒ	12,5	10,8	86,4
1αΓ	25	20	80
1αΔ	50	31	62
1αΕ	100	73,5	73,5
1βΑ	2,5	1,50	60
1βΒ	12,5	11,6	92,8
1βΓ	25	20,5	82
1βΔ	50	37	74
1βΕ	100	77,7	77,7
1γΑ	2,5	1,60	64
1γΒ	12,5	11,5	92,1
1γΓ	25	20,1	80,4
1γΔ	50	39	78
1γΕ	100	75	75
2αΑ	2,5	1,50	60
2αΒ	12,5	10,6	84,8
2αΓ	25	20,8	83,2
2αΔ	50	32	64
2αΕ	100	77,7	77,7
2βΑ	2,5	1,4	56
2βΒ	12,5	11	88
2βΓ	25	20,6	82,4
2βΔ	50	33,7	67,4
2βΕ	100	77,2	77,2
2γΑ	2,5	1,40	56
2γΒ	12,5	11,4	91,2
2γΓ	25	20,6	82,4
2γΔ	50	36	72
2γΕ	100	79,7	79,7

Πίνακας 3. Ποσοστό προσρόφησης Zn από τον Ζεόλιθο

	Αρχική Συγκέντρωση Zn που προστέθηκε στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσρφημένων ιόντων Zn(ppm)	% ποσοστό της προσρόφησης του Zn
1αΑ	2,5	1,30	52
1αΒ	12,5	10,3	82,4
1αΓ	25	18	72
1αΔ	50	27	54
1αΕ	100	70,4	70,4
1βΑ	2,5	1,20	48
1βΒ	12,5	10,6	84,8
1βΓ	25	17,6	70,4
1βΔ	50	34,4	68,8
1βΕ	100	74,5	74,5
1γΑ	2,5	1,60	64
1γΒ	12,5	10,4	83,2
1γΓ	25	17,2	68,8
1γΔ	50	30,2	60,4
1γΕ	100	73,5	73,5
2αΑ	2,5	1,60	64
2αΒ	12,5	10,6	84,8
2αΓ	25	18,2	72,8
2αΔ	50	28	56
2αΕ	100	73,4	73,4
2βΑ	2,5	1,40	56
2βΒ	12,5	10,6	84,8
2βΓ	25	20,1	80,4
2βΔ	50	35	70
2βΕ	100	75	75
2γΑ	2,5	1,62	64,8
2γΒ	12,5	11,3	90,4
2γΓ	25	16	64
2γΔ	50	29	58
2γΕ	100	67	67

Πίνακας 4. Ποσοστό Εκρόφησης Zn από το Γκαϊτήτη.

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Zn στο διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσρφημένων ιόντων Zn (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Zn
1αΑ	0,9	1,40	64,3
1αΒ	0,98	10,8	9,07
1αΓ	1,2	20	6
1αΔ	4	31	12,9
1αΕ	13	73,5	17,6
1βΑ	1,2	1,50	80
1βΒ	2,5	11,6	21,5
1βΓ	2,2	20,5	10,7
1βΔ	5,5	37	14,8
1βΕ	9	77,7	11,5
1γΑ	0,9	1,60	56,2
1γΒ	1,7	11,5	14,7
1γΓ	2,3	20,1	11,4
1γΔ	4,4	39	11,3
1γΕ	5,1	75	6,8
2αΑ	1,1	1,50	73,3
2αΒ	2,9	10,6	27,3
2αΓ	5,5	20,8	26,4
2αΔ	5,9	32	18,4
2αΕ	6,5	77,7	8,36
2βΑ	1,1	1,40	78,5
2βΒ	2,5	11	22,7
2βΓ	2,9	20,6	14,1
2βΔ	4,4	33,7	13,1
2βΕ	4,7	77,2	6,08
2γΑ	0,98	1,40	70
2γΒ	2,2	11,4	19,3
2γΓ	2,9	20,6	14,1
2γΔ	5	36	13,8
2γΕ	5,5	79,7	6,9

Πίνακας 5. Ποσοστό προσρόφησης Zn από τον Ζεόλιθο

	Συγκέντρωση των εκροφιθέντων ιόντων Zn διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση των προσρφημένων ιόντων Zn (ppm)	% ποσοστό της εκρόφησης του Zn
1αΑ	1,10	1,3	84,6
1αΒ	1,40	10,3	13,6
1αΓ	2,90	18	16,1
1αΔ	3,90	27	14,4
1αΕ	5	70,4	7,10
1βΑ	0,87	1,2	72,5
1βΒ	1,30	10,6	12,3
1βΓ	2,60	17,6	14,7
1βΔ	5,80	34,4	16,8
1βΕ	8	74,5	10,7
1γΑ	0,74	1,6	46,2
1γΒ	1,60	10,4	15,4
1γΓ	2,90	17,2	16,8
1γΔ	5,30	30,2	17,5
1γΕ	5,60	73,5	7,62
2αΑ	0,90	1,6	56,2
2αΒ	2,90	10,6	27,4
2αΓ	6,10	18,2	33,5
2αΔ	6,50	28	23,2
2αΕ	7,30	73,4	9,94
2βΑ	1,30	1,4	92,8
2βΒ	3	10,6	28,3
2βΓ	3,60	20,1	17,9
2βΔ	4,90	35	14
2βΕ	5,00	75	6,66
2γΑ	0,77	1,62	47,5
2γΒ	2,90	11	25,6
2γΓ	3,80	16	23,7
2γΔ	4,60	29	15,8
2γΕ	7	67	10,4



BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abreu, C. A., B. Rajj, U. Gabe, F. Abreu and A. Paz-Gonzalez. 2002. Efficiency of Multinutrient Extractants for the Determining of Available Zinc in Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **33**: 3313-3324.
- Adriano, D.C. 1986. *In Trace Elements in the Terrestrial Environmen*. Springer-Verlag. New York. Chapter 12.
- Andersson, A. 1977. *Swed. J. Agric. Res.* **7**, pp 1.
- Bruemmer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller. 1988. Reaction Kinetics of the Adsorption and Desorption of Nickel, Zink and Cadmium By Geothite. I. Adsorption and Diffusion of Metals. *Journal of Soil Science.* **39**: 37-52.
- Burrough, P.A. 1986. Principles of GIS for land Resources Assessment. Oxford Science Publications
- Cottenie, A., M. Verloo, L. Kiekens and G. Velghe. 1982, in *Biological and Analytical Aspects of Soil Pollution*.
- Cottenie. A State University of Cent Davis, R. D. 1980. Control of Contamination Problems in the Treatment and Disposal of Sewage Sludge. WRC Technical Report TR 156, Stevenage.
- Dowdy, R. J., R. E. Larson and E. Epstein. 1976. in Proc. Soil Conservation Society of America. Ankeny. Iowa. pp 118.
- Dyer, A. 1984. Uses of natural zeolites. *Chemistry and Industry*, **7**: 241- 245p
- Farrah, H. and W. F. Pickering, 1977. Determination of Zn in Soils and Sediments. *Water, Air and Soil Pollution.* **8**: 189-197.
- Geering, H. R. and J. F. Hodgson. 1969. Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: III. Characterization of Soil Solution Ligands and Their Complexes with  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**: 54-59.
- Gottardi, G. 1985. Natural zeolites. *Minerals and Rocks*, **18**.
- Graham, E. R. 1953. Determination of low concentrations of heavy metals in soil and plants *Soil Sci.* **75**. 333.
- Γκόλια Ε. 2003. Ρύπανση εδαφών της Θεσσαλίας από βαρέα μέταλλα (Zn, Cu, Mn, Fe, Cd και Pb) και πρόσληψη αυτών από ποικιλίες καπνού. Απεικόνιση της χωρικής παραλλακτικότητας των βαρέων μεταλλών σε επιλεγμένες περιοχές της μελέτης. Διδακτορική διατριβή. Βόλος
- Halvorsen, A. D. and W. L. Lindsay. 1977. The Critical  $Zn^{2+}$  Concentration for Corn and the Non absorption of Chelated Zinc. *J. Soil Sci. Soc. Am.* **41**: 520- 531.
- Hani, H. and S. Gupta, 1983. in *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge*. Eds. Davis, R. D., G. Hucker, and L' Hermite. P. Reidel. Dordecht. Pp. 121.
- Hinz, C. and H. M. Selim. 1994. Transport of Zinc and Cadmium in Soils: Experimental Evidence and Modeling Approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**: 1316-1327.
- <http://www.agr.uth.gr/labs/soil/>
- <http://www.mindat.org>
- <http://www.perkinelmer.com>
- Ibekwe, A. M., J. S. Angle, R. L. Chaney and P. Van Berkum, 1998. Zinc and Cadmium Effects on Rhizobia and White Clover using Chelator-Buffered Nutrient Solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 204-211.
- Ιωάννου Α. 2001. Σημειώσεις χημικής τεχνολογίας. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.

- Kevin G. Tiller\*, J. Gerth And G. Brummer, 1984. The Relative Affinities Of Cd, Ni And Zn For Different Soilclay Fractions And Goethite
- Kabata-Pendias, A .K. and H. Pendias, 1984. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias. 1992. Trace Elements in Plants. In *Trace Elements in Soils and Plants*. 2<sup>nd</sup> Ed. CRC Press: London
- Κοσιάρης Γ. 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεολίθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε 5p
- Kuo, S. and D.S Mikkelsen. 1979.Zink Absorption by two Alkaline Soils. *Soil Sci.* pp 128, 274.
- Kuzvart, M. 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam 454p
- Larkanen, E. E. and R. Ervio. 1971. *Acta Agr. Fenn.* **123**. pp 223.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1969. *Agron. Abstr.* **61**. pp 84.
- Lindsay, W. L. 1972. Inorganic Phase Equilibria of Micronutrients in Soils, in J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. Pp. 41-57. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA
- Lindsay, W. L. 1991. *Soil Sci. Soc. of America*. Madison. Chap. 2.
- Loneragan, J.F. 1975. The availability and Absorption of Trace Elements in Soil-plant Systems and Their Relation to Movement and Concentration of Trace Elements in Plants. *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. Academic Press. New York. Pp 109.
- Machicol, R. D. and P. H. T Beckett. 1985. Critical Tissue Concentrations of Potentially Toxic Elements. *Plant Soil*. **85**. Pp. 107.
- McBride, M. B. and J. J. Blasiac. 1979. Determination of Pb and Zn in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**. Pp. 866.
- Mertz, W. 1981. *Science*. **213**. 1332.
- Misra, S. A. and R. C. Tiwaris. 1966. Zn content in soils and Plants. *Soil Sci.* **101**. pp 465
- Μήτσιος Ι.Κ. 2000. Εδαφολογική μελέτη και εδαφολογικός χάρτης του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην Περιοχή Βελεστίνου. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα. Σελ. 91.
- Μήτσιος, Ι.Κ. 2004. Θρεπτικά Στοιχεία και Γονιμότητα Εδάφους. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Βόλος. Εκδόσεις Zymel. Αθήνα
- Moore, D. P. 1972. Mechanisms of Micronutrient Uptake by Plants in J. J. Mortvent , P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture*. pp 17. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Mortensen, J. L. 1963. Zn and Cu equilibria in aquatic environment. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. Pp 179.
- Nelson, J. L., L. C. Boawn, and F. G. Viets. 1959. A Method for Assessing Zinc Status of Soils Using Acid- Extractable zinc and Titratable Alkalinity Values. *Soil Sci.* **88** 275-283.
- Norvell, W. A. 1991., in *Micronutrients in Agriculture*. eds. Mordvedt, J. J., P. Giordano, and W. L. Lindsay, Sil Sci. Soc. of America. Madison. Chap. 6.
- Olsen, S. R. 1972. Micronutrient Interactions in Micronutrients in Agriculture. Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. and Lindsay, W. L. eds. *Soil Sci. Science Soc. America*. Madison. Wis. pp 243.

- O' Riordan, E. G. 1986. Determination of Zn and Cu in Soils and Sediments. *Ir. J. Agric. Res.* 25. Pp. 239.
- Peneva, N. 1976. Effect of Organic Matter on Zinc Retention and Liability in the Soil. *Pochvozn. Agrokhim.* Pp. 11, 14.
- Prince, C. A., H. E. Clark and E. A. Funkhouser. 1972. Functions of Micronutrients in Plants, in J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture.* pp 231. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Raulin, J. 1869. Etudes Chimiques sur la Vegetation. *Ann. Sci. Nat.* 11 : 93-299.
- Saurbeck, D. R. and P. Styperek. 1985., in *Chemical Methods for Assessing Bio-Available Metals in Sludges and Soils.* Eds. Leschber, R., R. D Davis, and P. L' Hermite. Elsevier. London. Pp. 49.
- Sillanpaa, M. 1982. Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: a Global Study. FAO
- Smilde, K.W., P. Koukoulakis, and B. Van Luit. 1974. Crop Response to Phosphate and Lime on Acid Sandy Soils High in Zinc. *Plant Soil.* 41. Pp 445
- Soltanpour, P. N. and A. P. Schwab. 1977. *Commun. Soil Sci Plant Anal.* 8. pp 195
- Sommer, Anna L. and C. B. Lipman. 1926. Evidence on the Indispensable Nature of Zinc and Boron for Higher Green Plants. *Plant Physiol.* 1: 231-249.
- Stevenson, F. J. and M. S. Ardakani. 1991., in J. J. Mortvent, P. M. Giordano and W. L. Lindsay (eds.). *Micronutrients in Agriculture.* Chap. 5. Soil Science Society of America Inc. Madison. Wisconsin. USA.
- Stewart, J. A. and K. C. Berger. 1959. Determination of low concentrations of Zn and Cu. *Soil Sci.* 100. Pp. 244.
- Ulrik Palmqvist, Elisabet Ahlberg, Lars Lovgren, and Staffan Sjoberg, 1997. *In Situ* Voltammetric Determinations of Metal Ions in Goethite Suspensions: Single Metal Ion Systems
- Trierweiler, J. F. and W. I. Lindsay. 1969. Selective determination of Cu and Zn in environmental samples. *Soil Sci. Soc. Proc.* 33. pp 49.
- Verloo, M. 1979., in *Essential and non-Essential Trace Elements in the System Soil-Water-Plant.* Ed. Cottenie. A. State University. Gent. Pp. 7.
- Viets, F. G., L. V. Boawn and C. L. Crawford. 1954. *Soil Sci.* 78. Pp. 275
- Webber, M.D., A. Kloeke and J. Chr. Tjell. 1984., in *Processing and Use of Sewage Sludge,* eds. L' Hermite, P. and Ott, H. Reidel, Dordrecht. Pp. 371
- Weinberg, E. D. 1977. *Microorganisms and Minerals.* Marcel Dekker. New York. pp. 492.
- Wolf, B. 1982. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 13. Pp 1005.
- Zyrin, N. G., W. J. Rerich, and F. A. Tikhormirov. 1976. Forms of Zinc Compounds in Soils and its Supply to Plants. *Agrokhimiya.* 5. Pp. 124.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000085723